

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-056518

(43)Date of publication of application : 22.02.2002

(51)Int.Cl.

G11B 5/706

G11B 5/70

G11B 5/84

H01F 1/047

H01F 1/06

(21)Application number : 2000-241835

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 09.08.2000

(72)Inventor : KISHIMOTO MIKIO

SASAKI YUJI

KITAHATA SHINICHI

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM, MAGNETIC POWDER USED FOR THE SAME AND METHOD FOR MANUFACTURING THE MAGNETIC POWDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating type magnetic recording medium of a thin layer region, having excellent magnetic characteristics which can not be obtained hitherto by using a novel magnetic powder which is completely different from a conventional acicular magnetic powder.

SOLUTION: The magnetic recording medium has a magnetic layer containing the magnetic powder and a bonding agent on a non-magnetic substrate and the magnetic powder has 5-200 nm particle size and consists of rare earth elements and transition metal elements consisting essentially of iron.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The magnetic-recording medium characterized by being the magnetic-recording medium which has the magnetic layer which contains magnetic powder and a binder on a nonmagnetic base material, and for said magnetic powder consisting of the range of 5-200nm grain size, and consisting of a transition-metals element which makes rare earth elements and iron a subject.

[Claim 2] The magnetic-recording medium according to claim 1 by which the content of the rare earth elements in magnetic powder is characterized by being 0.2 to 20 atom % to a transition-metals element.

[Claim 3] The magnetic-recording medium according to claim 1 characterized by containing at least one sort of elements chosen from samarium, neodymium, and an yttrium as rare earth elements in magnetic powder.

[Claim 4] The magnetic-recording medium according to claim 1 by which the transition metals in magnetic powder are characterized by making iron and cobalt into a subject.

[Claim 5] The magnetic-recording medium according to claim 4 characterized by for the content of iron and cobalt expressing with the atomic ratio of cobalt opposite iron, and being in the range of 3 / 97 - 40/60.

[Claim 6] It is the magnetic-recording medium according to claim 1 characterized by for the core part of magnetic powder being metal iron or an iron alloy, and rare earth elements existing in the outer layer part of magnetic powder actively.

[Claim 7] The magnetic-recording medium according to claim 1 which has the under coat which contains the inorganic powder of at least one layer, and a binder between a nonmagnetic base material and a magnetic layer, and is characterized by the average thickness of said magnetic layer being 0.3 micrometers or less.

[Claim 8] The magnetic-recording medium according to claim 1 0.6 to 0.9 and whose saturation magnetic flux density an easy direction of magnetization is in the longitudinal direction of a magnetic layer, and 80 - 400 kA/m and a square shape are 0.1-0.5T for the coercive force of a longitudinal direction.

[Claim 9] The magnetic-recording medium according to claim 1 0.5 to 0.8 and whose saturation magnetic flux density an easy direction of magnetization is located perpendicularly in a magnetic layer side, and 60 - 320 kA/m and a square shape are 0.1-0.5T for vertical coercive force.

[Claim 10] The magnetic-recording medium according to claim 1 0.4 to 0.7 and whose saturation magnetic flux density 45 - 320 kA/m and a square shape are [in / the easy direction of magnetization is distributed at random, and / which direction of vertical] 0.1-0.5T in a magnetic layer side in the direction and magnetic layer side of arbitration within a magnetic layer side for coercive force.

[Claim 11] Magnetic powder characterized by being in the range are the magnetic powder which uses as a configuration element the transition metals which make rare earth and iron a subject, and the coercive force of

magnetic powder is 80 - 400 kA/m, and 10-25 microwatts of whose saturation magnetization are b/g and, whose grain size of magnetic powder is 5-200nm.

[Claim 12] Magnetic powder according to claim 11 with which the content of the rare earth elements in magnetic powder is characterized by being 0.2 to 20 atom % to transition metals.

[Claim 13] Magnetic powder according to claim 11 characterized by containing at least one sort of elements chosen from samarium, neodymium, and an yttrium as rare earth elements in magnetic powder.

[Claim 14] Magnetic powder according to claim 11 with which the transition metals in magnetic powder are characterized by making iron and cobalt into a subject.

[Claim 15] Magnetic powder according to claim 14 with which the content of iron and cobalt expresses with the atomic ratio of cobalt opposite iron, and is characterized by being the range of 3 / 97 - 40/60.

[Claim 16] Magnetic powder according to claim 11 which the transition metals of magnetic powder make iron and cobalt a subject, and is characterized by containing nickel further.

[Claim 17] It is the magnetic powder according to claim 11 characterized by for the core part of magnetic powder being metal iron or an iron alloy, and rare earth elements existing in the outer layer part of magnetic powder actively.

[Claim 18] In the manufacture approach of the magnetic powder which consists of transition metals which make rare earth and iron a subject Magnetite or a cobalt ferrite particle is distributed in the water solution which contains the ion of rare earth at least. It dries. a mol required in order to use rare earth ion as a hydroxide -- the alkali water solution of a number -- adding -- as the hydroxide of rare earth -- the mixture of the hydroxide of magnetite or a cobalt ferrite, and rare earth -- producing -- the back fault of it -- The manufacture approach of the magnetic powder characterized by producing the magnetic powder whose coercive force is 80 - 400 kA/m, and 10-25 microwatts of whose saturation magnetization are b/g by the magnetic particle of the shape of a granular **** ellipse which carries out heating reduction and is in the range whose grain size is 5-200nm.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the optimal magnetic-recording medium for super-high density record of the magnetic-recording medium using the magnetic powder which makes rare earth and iron a subject, a detailed digital video tape and the detailed backup tape for computers, a mass floppy (trademark) disk, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] As for the magnetic-recording medium, much more improvement in recording density is demanded for the play back system with the shift to a digital type from an analog type. When contention with a hard disk or an optical disk cannot realize the above-mentioned demand with an intense video tape or the intense backup tape for computers especially, it is like [it is doubtful of continuation of the product itself]. Although the magnetic-recording medium which used the metal thin film for the magnetic layer is proposed to the demand of improvement in such recording density, the so-called spreading mold magnetic-recording medium which comes to apply the magnetic coating which distributed magnetic powder in the binder on a nonmagnetic base material in respect of practical use dependability, such as productivity and corrosion, is more excellent. In this spreading mold magnetic-recording medium, the magnetic parametric performance was roughly divided as the technique of improving until now, and amelioration of magnetic powder and amelioration of a medium manufacturing technology have realized.

[0003] Since it corresponds mainly to short wavelength record about amelioration of magnetic powder, the

improvement of magnetic properties is aimed at with atomization every year. Conventionally Although magnetic powder, such as a ferromagnetic iron oxide currently used for the object for audios or the home video tape, Co denaturation ferromagnetism iron oxide, and chrome oxide, was in use, in the object for amount-on-hand consistency magnetic-recording media, the needlelike metal magnetism powder whose grain size is about 0.1 micrometers is proposed. Moreover, in order to prevent the loss of power by the demagnetization at the time of short wavelength record, high coercive force-ization is achieved and coercive force of 198.9 kA/m extent is realized by alloying of iron-cobalt every year (for example, JP,3-49026,A, JP,5-234064,A, JP,6-25702,A, JP,6-139553,A, etc.).

[0004] Moreover, by an improvement of the distributed technique at the time of using the binder which has various functional groups, and the above-mentioned magnetic powder about amelioration of a medium manufacturing technology, and improvement in a calender technique further performed after a spreading process, the surface smooth nature of a magnetic layer improved remarkably, and has contributed to improvement in a short wavelength output greatly (for example, JP,64-1297,B, JP,7-60504,B, JP,4-19815,A, etc.).

[0005] However, since record wavelength is shortened in connection with densification in recent years, if the thickness of a magnetic layer is thick, it will set to the shortest record wavelength field. In order to obtain an output only about [1/several] in the conventional saturation magnetization and conventional coercive force extent of magnetic powder and to use very short record wavelength, The effect of the thickness loss resulting from the self-demagnetization loss at the time of the record playback which did not become a problem so much conventionally, or the thickness of a magnetic layer became large, and there was a problem that sufficient resolution was not obtained. Since it is unconquerable to such a problem only on the surface disposition by an improvement of the magnetic properties by magnetic powder which was described above, or the medium manufacturing technology, reducing the thickness of a magnetic layer is proposed.

[0006] Namely, since the effective thickness of a magnetic layer is generally called about [of the shortest record wavelength used for a system] $1/3$, as for the thickness of a magnetic layer, about 0.3 micrometers is needed in the shortest record wavelength of 1.0 micrometers. Moreover, in order to improve the storage capacity per volume with the miniaturization of a cassette, it is necessary to carry out lamination of the whole magnetic-recording medium, and to carry out lamination also of the magnetic layer inevitably for this reason. Furthermore, since write-in magnetic flux generated from the magnetic head in order to raise recording density must be made into minute area and the magnetic head has also been miniaturized, the amount of generating magnetic flux will fall, but also in order to produce perfect flux reversal by the above minute magnetic flux and to cheat, it is necessary to carry out lamination of the magnetic layer.

[0007] However, although how for the surface roughness of a nonmagnetic base material to affect a magnetic layer front face, to fall the solid content concentration of a magnetic coating when carrying out lamination only of the problem of being easy to degrade front-face nature and magnetic layer monolayer of a magnetic layer, or to reduce coverage can be considered if the thickness of a magnetic layer is reduced Depending on such technique, the restoration nature of the defect at the time of spreading or magnetic powder does not improve, and there is a problem of weakening paint film reinforcement. For this reason, when carrying out lamination of the magnetic layer by amelioration of a medium manufacturing technology, an under coat is prepared between a nonmagnetic base material and a magnetic layer, and while this under coat is in a damp or wet condition, the so-called simultaneous multistory spreading method which applies the upper magnetic layer is proposed (JP,63-187418,A, JP,63-191315,A, JP,5-73883,A, JP,5-217148,A, JP,5-298653,A, etc.).

[0008] By improvement in such a spreading technique, thin layer spreading whose thickness of a magnetic layer is about 1.0 micrometers was attained, and problems, such as loss of power by the demagnetization which was the essential technical problem of longitudinal record, have been improved by the improvement of this thin layer spreading technique and the aforementioned magnetic powder.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, improvement in these magnetism powder and a medium manufacturing technology has also reached the limitation mostly in current. As long as needlelike magnetic powder is used especially about amelioration of magnetic powder, about 0.1 micrometers of grain size are a limit practically. Because, when it atomizes rather than this, it is because specific surface area becomes remarkably large and it becomes remarkably difficult saturation magnetization not only to fall, but to distribute magnetic powder in a binder.

[0010] About coercive force, record is in a possible situation by technical **** of the magnetic head also to the medium which has high coercive force further. In especially a longitudinal recording method, in order that record elimination may prevent the loss of power by record and playback demagnetization as much as possible by the magnetic head, as for coercive force, it is desirable to make it as high as possible. Therefore, it is a realistic approach for raising the recording density of a magnetic-recording medium, and the most effective approach is forming a magnetic-recording medium into high coercive force.

[0011] Moreover, in order to reduce the effect of the loss of power by the record and playback demagnetization which are the essential technical problem of longitudinal record, as for the thickness of a magnetic layer, it is effective to make it still thinner, but as long as the above mentioned grain size uses the needlelike magnetic powder which is about 0.1 micrometers, a limitation is generated also in the thickness of a magnetic layer. Because, by longitudinal orientation, on the average, a needlelike particle is located in a line so that the needlelike direction may become in parallel to the field inboard of a medium, but since distribution of a particle has distribution, the particle located in a line so that the needlelike direction may become vertical to a medium side also exists. If such a particle exists, the surface smooth nature of a medium will be spoiled and it will become the cause of increasing a noise. Moreover, such a problem turns into a more serious problem, so that the thickness of a magnetic layer becomes thin.

[0012] Furthermore, although it is necessary to dilute a magnetic coating with the organic solvent of a large quantity when it is going to carry out lamination of the magnetic layer In order to be easy to produce condensation of a magnetic coating with the needlelike magnetic powder which the former atomized and to evaporate the organic solvent of a large quantity at the time of desiccation, The stacking tendency of magnetic powder tends to fall, and by the tape-like medium which is longitudinal record, even if a stacking tendency is bad and carries out lamination, there is a problem that it becomes difficult for an expected magnetic parametric performance to obtain for aggravation of a stacking tendency and aggravation of front-face nature. Therefore, in longitudinal record, although it turns out that it is effective to make thickness of a magnetic layer thin when raising a recording characteristic, as long as the conventional needlelike magnetic powder is used, it is in a difficult situation to obtain the spreading mold magnetic-recording medium which carried out lamination of the thickness of a magnetic layer further.

[0013] In addition, among the magnetic powder by which the conventional proposal is made, particle shape is tabular and, as for barium ferrite magnetism powder, the magnetic powder of an about 50nm particle is known as a grain size (for example, JP,60-50323,B, JP,6-18062,B, etc.). The configuration and grain size of this barium ferrite magnetism powder are suitable for obtaining a thin layer spreading mold magnetic-recording medium compared with needlelike magnetic powder. However, since barium ferrite magnetism powder is an oxide, saturation magnetization cannot obtain the saturation magnetization more than 12.6 microwattb/g like a needlelike metal or alloy magnetism powder theoretically about [7.5 microwatts / at most] by b/g. For this reason, if barium ferrite magnetism powder is used, even if it can obtain the thin spreading mold magnetic-recording medium of the thickness of a magnetic layer, since flux density is low, an output is low, and it is not suitable for a high density magnetic-recording medium. Needlelike magnetic powder which this is a reason and was described above as magnetic powder for high recording density magnetic-recording media until now was in use.

[0014] As explained above, in the lamination of the magnetic layer which is the effective technique for raising the recording density of a magnetic-recording medium, it becomes a very important technical problem to maintain the coercive force of magnetic powder and saturation magnetization to the highest possible value, and to make grain size small. If its attention is first paid to the magnetic properties of the conventional magnetic powder in order to conquer this technical problem, since the present needlelike magnetic powder is based on the shape anisotropy according [the origin of coercive force] to a needlelike configuration, a theoretical limitation exists in high coercive force-ization. That is, in shape anisotropy, the magnitude of a magnetic anisotropy is expressed with $2\pi I_s$ (here, I_s is saturation magnetization), and is proportional to saturation magnetization. Therefore, with the needlelike magnetic powder based on shape anisotropy in the origin of coercive force, coercive force also becomes large, so that saturation magnetization becomes large.

[0015] Since iron / cobalt ratio shows maximum in the iron cobalt alloy of the 70/30 neighborhood as the saturation magnetization of a metal and an alloy is well known from the SURETA polling curve for example, coercive force will also show maximum in the above-mentioned presentation. As for the iron cobalt alloy magnetism powder with the 70/30 needlelike neighborhood, such iron / a cobalt ratio are already put in practical use.

[0016] However, the magnitude of the magnetic anisotropy in shape anisotropy is expressed with $2\pi I_s$ as above-mentioned, when the needlelike ratio (particle die length / particle diameter) of magnetic powder is about five or more, a multiplier is expressed with about 2π , but an anisotropy will be extinguished if a multiplier will become small rapidly if a needlelike ratio becomes less than five, and it becomes spherical. That is, as long as a magnetic material like Fe metal or a Fe-Co alloy is used as magnetic powder, theoretically as a configuration of magnetic powder, the actual condition does not obtain a needlelike configuration fake colander.

[0017] In order to realize the breakthrough of a spreading mold magnetic-recording medium in view of such a situation, this invention As magnetic powder for magnetic-recording media which has the magnetic layer in which creation of the new magnetic powder with which the ways of thinking with the above-mentioned conventional magnetic powder completely differ carried out (I) lamination based on the idea of being indispensable completely different new magnetic powder from the conventional magnetic powder -- developing -- (II) -- by using this magnetic powder The spreading mold magnetic-recording medium of the thin layer field which has outstanding magnetic properties without nothing profit with the conventional needlelike magnetic powder is realized. (III) It aims at obtaining the magnetic-recording medium which has far excellent record reproducing characteristics compared with the spreading mold magnetic-recording medium which used the above-mentioned conventional magnetic powder.

[0018]

[Means for Solving the Problem] The property of magnetic powder required in order that this invention person may raise the recording density of the spreading mold magnetic-recording medium which has a thin layer magnetic layer by leaps and bounds to the above-mentioned object did the researches and developments about the manufacture approach of the magnetic powder suitable for retrieval of a raw material and a magnetic-recording medium under the fundamental guide in which it is as following (1) - (6).

[0019] (1) It is the range in which record elimination by the magnetic head is possible, and is high coercive force as much as possible.

(2) It is the magnetic powder which made the subject the iron which exists in abundance in [have the largest saturation magnetization in a single element, and] resource.

(3) In order to obtain high saturation magnetization, they are a metal, an alloy, or compound magnetism powder.

(4) Particle shape is a configuration where it is near in the shape of [from which specific surface area serves as min] a ball.

(5) It is the range which can maintain saturation magnetization and is a particle as much as possible.

(6) It is the magnetic powder with which an one direction turns into an easy direction of magnetization and

which has uniaxial magnetic anisotropy.

[0020] this invention person found out that the property which made transition metals, such as an alloy of iron or iron, and cobalt, contain rare earth elements, and only the magnetic powder whose grain size is 5-200nm filled all of these guides, and was especially excellent when the magnetic powder which fulfills all the above-mentioned guides was examined was shown. Especially, the core part of magnetic powder considers as metal iron or an iron alloy, and the magnetic powder which made rare earth elements exist in the outer layer part of magnetic powder actively shows the further excellent property. Moreover, if these magnetic powder is used and a thin layer spreading mold magnetic-recording medium is constituted, it will find out that the especially excellent high density magnetic-recording medium is obtained. Furthermore, in spite of having been the magnetic powder of an ellipse-like ultrafine particle, it became clear that the above-mentioned specific magnetic powder is granular thru/or that the magnetic-recording medium which used this is that from which high coercive force and high flux density are obtained easily.

[0021] Moreover, since the rapid flux reversal of the magnetic interaction between magnetic powder becomes possible small therefore in a granular magnetic-recording medium like the magnetic powder of this invention which are, and it carries out, and is an ellipse-like, and used particle magnetism powder with a very small grain size and a flux reversal field becomes narrow, the recording characteristic superior to the magnetic-recording medium which used the magnetic powder of the conventional needlelike configuration is shown. Furthermore, although the magnetic-recording medium of this invention demonstrates effectiveness especially when magnetic layer thickness is as thin as 0.3 micrometers or less, by the medium with magnetic layer thickness thin in this way, its effect of demagnetization by the anti-field also decreases, and it comes to show the recording characteristic excellent also in the coercive force of 80 kA/m extent.

[0022] By using this invention as the magnetic-recording medium which has the following descriptions, as a result of advancing examination further based on these knowledge showed further that the magnetic powder and magnetic-recording medium of this invention demonstrated the conspicuous property. That is, as mentioned already, in the latest raise in recording density, a digital storage system is becoming in use. For this reason, although it is required also for the magnetic-recording medium side that an error rate should be low. From said viewpoint, when the magnetic-recording medium of this invention is used, it has the under coat of at least one layer which contains inorganic powder and a binder on (A) nonmagnetic base material. While considering as the magnetic-recording medium which has the magnetic layer which contains magnetic powder and a binder on it. It considers as the magnetic-recording medium of a configuration of that the average thickness of the above-mentioned magnetic layer is 0.3 micrometers or less, (B) The easy direction of magnetization of setting anisotropy field distribution of a magnetic layer as the fixed range and the (C) magnetic layer is made into a longitudinal direction. The coercive force of said longitudinal direction for an application than to which greater importance is attached to that 80 - 400 kA/m and a square shape set to 0.6 to 0.9, and saturation magnetic flux density sets to 0.1-0.5T, and especially (D) short wavelength property. By ****ing an easy direction of magnetization perpendicularly in a magnetic layer side, when 60 - 320 kA/m and a square shape set to 0.5 to 0.8 and saturation magnetic flux density sets to 0.1-0.5T, the coercive force of said perpendicular direction. By the conventional magnetic-recording medium, the magnetic-recording medium for digital storage of the outstanding property which was not acquired can be attained.

[0023] Moreover, in using the magnetic-recording medium of this invention with a disc-like gestalt, while distributing the easy direction of magnetization within (E) magnetic layer side at random, it is desirable that 45 - 320 kA/m and a square shape set to 0.4 to 0.7, and saturation magnetic flux density sets [coercive force] to 0.1-0.5T also in which direction of vertical in the direction and magnetic layer side of arbitration within a magnetic layer side. Since orientation of the magnetic powder will be mechanically carried out in the specific direction, it needed certain to be non-orientation-ized processed of the magnetic-recording medium using the conventional needlelike magnetic powder for preventing this, but if the magnetic powder of this invention is

used, it will also be one of the big advantages such non-orientation-ized processing and that it may be able to do that it is unnecessary.

[0024] Moreover, in the system by which the shortest record wavelength adopts short wavelength record of 1.0 micrometers or less for high density record, in order to obtain high power, as a result of advancing amelioration about the magnetic-recording medium of the above-mentioned thin layer spreading, high power is obtained by setting a P-V value to 50nm or less for the surface roughness of the magnetic layer using the (F) aforementioned magnetism powder by optical interference type three-dimensions surface roughness.

[0025] Furthermore, this invention can attain the applied elasticity high to the cross direction which secures per good head required for the improvement in a property in the (G) helical scan granular, when examination is advanced in order to employ the property of magnetic ellipse-like powder efficiently from there being almost no so-called thing [that machine orientation is carried out] magnetic powder carries out [the things] orientation to the field inboard of a magnetic layer in parallel in longitudinal orientation as compared with the conventional needlelike magnetism powder.

[0026]

[Embodiment of the Invention] It is that it is impossible it to become very difficult to carry out homogeneity distribution if it atomizes from the present thing, concerning the grain size of (5) first among the fundamental guides described above with the needlelike iron cobalt alloy magnetism powder conventionally used as an object for high density spreading mold magnetic-recording media, and for the greatest trouble moreover to realize the guide of (4) and (6) simultaneously intrinsically. It is because the origin of coercive force is based on the magnetic shape anisotropy by considering as a needlelike configuration, so uniaxial anisotropy will fall and coercive force will become small, if the needlelike ratio can be lowered only to about five but also lowers min rather than this.

[0027] this invention person is the viewpoint from which the magnetic powder based on the above-mentioned conventional magnetic shape anisotropy differs under the above mentioned fundamental guide. When various kinds of magnetic powder is compounded and the magnetic anisotropy is investigated in order to aim at improvement in magnetic properties, the magnetic powder which made transition metals, such as an alloy of iron or iron, and cobalt, contain rare earth elements It turned out that it is that in which does not have to make it a needlelike configuration for the big crystal magnetic anisotropy, is made to discover the big coercive force to an one direction even when [granular] it was, and carries out and considers as magnetic ellipse-like powder, and it deals. If the core part of magnetic powder considers as metal iron or an iron alloy and furthermore makes it the magnetic powder which made rare earth elements exist in the outer layer part of magnetic powder actively, the further excellent property is shown. In addition, the ratio of the diameter of a major axis and the diameter of a minor axis means two or less thing, and, as for the magnetic powder of the shape of an ellipse said to this invention, the configuration is intrinsically different from the magnetic powder for the conventional magnetic-recording media.

[0028] As a magnetic material which consists of rare earth and transition metals, the rare earth-iron-boron system magnetic material which made rare earth and iron contain boron further is known as an aperiodic-compass ingredient using the particle of the submicron order by the powder metallurgy-approach. For example, the neodium-iron-boron system magnetic material for permanent magnets has the presentation expressed with $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, and has the very big coercive force of 800 or more kA/m. However, although such coercive force is too high as a magnetic-recording medium, this invention persons will have inquired by perceiving that the coercive force based on a crystal magnetic anisotropy may be able to be discovered, if the transition metals which make iron a subject rather are made to contain rare earth elements. Consequently, in the magnetic powder which consists of transition metals which make rare earth and iron a subject, it found out that a magnetic anisotropy was discovered. If the core part of magnetic powder furthermore considers as metal iron or an iron alloy and rare earth elements are made to exist in the outer layer part of magnetic powder

actively, it will find out that especially the effectiveness is remarkable.

[0029] In addition, with the magnetic powder of the configuration of this invention, although it was known for the rare earth-iron-boron system magnetic material that the compound of a presentation of Nd₂Fe₁₄B shows especially high coercive force as mentioned above, even when samarium (Sm) and an yttrium (Y) were used for a change of Nd as rare earth elements, that the coercive force of sufficient magnitude to use it as a magnetic-recording medium is acquired also found out.

[0030] Thus, it became clear that a neodium-iron-boron compound shows an especially big magnetic anisotropy, and the rare earth-iron-boron system magnetic material has been put in practical use, as a result of being observed as a permanent magnet ingredient and having so far inquired. However, as an object for magnetic-recording media, like previous statement, it is too high and record elimination cannot be carried out in the coercive force for permanent magnets. For this reason, in order to have acquired coercive force suitable as an object for magnetic-recording media based on the above-mentioned guide, even if compare for permanent magnets, and it does not make boron contain or it made it contain, it found out that it was effective to lessen that content. It is having shown clearly that remarkable effectiveness is acquired by making it exist actively near the outer layer of magnetic powder rather than it makes homogeneity only contain rare earth elements furthermore, although the magnetic anisotropy's discovered big discovery of this invention by making the transition metals which make iron a subject contain rare earth elements. Although neodium has furthermore so far attracted attention as rare earth elements, for [like this invention] magnetic-recording media, this invention persons show clearly that rare earth elements, such as samarium other than neodium and an yttrium, can also be used for the first time.

[0031] Thus, although the reason the same effectiveness is acquired also in rare earth elements, such as samarium and an yttrium, in addition to the neodium conventionally known as an object for permanent magnets is not clear, if the grain size becomes very small like the magnetic powder of this invention, a surface effect will be emphasized and because the reaction of rare earth elements and transition metals becomes active will be expected.

[0032] That is, this invention person is the beginning and having succeeded in utilization as an object for the magnetic-recording media of a low coercive force field rather than the object for permanent magnets paying attention to the rare earth-iron-boron system magnetic material which it was observed as an object for permanent magnets, and has so far been examined reclaims the completely new ingredient field.

[0033] this invention person analyzed first thoroughly the above-mentioned rare earth-iron-boron system magnetic material already established also technically and theoretically, and aimed at developing the magnetic powder for magnetic-recording media for this magnetic material at the base. Consequently, even if compare for permanent magnets, and it does not make boron contain or it makes it contain Lessen the content, make it exist actively near the outer layer of magnetic powder rather than it makes homogeneity further only contain rare earth elements, and when [whose grain size is 5-200nm] it considers as the magnetic powder of the shape of granular thru/or an ellipse It found out giving the magnetic parametric performance which showed high coercive force and was extremely excellent within limits with record elimination possible in which by the magnetic head as a spreading mold magnetic-recording medium of a thin layer field. Moreover, also in it, although at least one sort of elements chosen from an yttrium, an ytterbium, caesium, PURASEOJUMU, samarium, a lanthanum, europium, neodium, a terbium, etc. were used for the rare earth in this kind of magnetic powder, when neodium, samarium, or an yttrium was used, it also turned out that it is easy to acquire high coercive force. Moreover, as transition metals, it considered as the iron cobalt alloy which made iron the subject, and when the content of iron and cobalt expressed with cobalt/iron and was in the range of 40/[3/97 -] 60 atomic ratio, it was also shown clearly that effectiveness is the largest.

[0034] If it applies to the spreading mold magnetic-recording medium of a thin layer field using such specific rare earth-iron-boron system magnetism powder, high coercive force and high saturation magnetization can be

attained simultaneously. That is, since the above-mentioned magnetic powder lessens the content of rare earth elements substantially and metal iron or an iron alloy is mainly contained, the high saturation magnetization of this proper is obtained, and when especially metal iron or an iron alloy is used as a core part and this is made into an iron-cobalt alloy, the highest saturation magnetization is obtained. Moreover, since this metal iron or alloy iron does not have shape anisotropy, if it can come and is independent, coercive force becomes low, but if this is made to contain a small amount of rare earth and boron, coercive force will increase substantially. By using especially metal iron or an iron alloy as a core part, and using as a rare earth-iron-boron compound the outer layer part which subsumes this core part Since it has coercive force with this expensive compound, it becomes what shows high coercive force as the magnetic whole powder, and although the saturation magnetization of the above-mentioned compound itself is comparatively low, since the high saturation magnetization of metal iron or an iron alloy is maintained, high saturation magnetization and high coercive force are attained simultaneously after all in this case.

[0035] thus, the origin of the magnetic properties of the above-mentioned specific magnetic powder used for this invention -- the actual condition -- although it is not clear, the compound or oxide of rare earth elements and transition metals which exists in the outer layer section actively discovers a big magnetic anisotropy, and it is expected that it has contributed to saturation magnetization with large metal iron or iron alloy inside magnetic powder. Moreover, a surface layer and the interior join together magnetically and it is expected that the magnetic anisotropy as unification is discovered. Thus, having made the role over the magnetic properties separate, and having unified as magnetic powder in the interior of a particle and the exterior, will not be made without this invention persons, and it can call this the epoch-making thing which smashes the conventional common sense.

[0036] Moreover, this invention persons found out demonstrating especially excellent magnetic properties as an object for high density magnetic-recording media, when grain size was 5-200nm, as a result of examining the grain size of the above-mentioned magnetic powder. With the conventional needlelike magnetic powder, in order to maintain high coercive force, although grain size was [even about 0.1 micrometers] a limitation, since, as for the above-mentioned magnetic powder of this invention, it mainly has the origin of coercive force in a crystal magnetic anisotropy, grain size can demonstrate the magnetic properties which could consider to 5nm as the particle extremely, and were excellent also as such a particle. As an especially desirable grain size, 8nm or more is 10nm or more more preferably.

[0037] If the grain size of the above-mentioned magnetic powder is too large, while the restoration nature of the magnetic powder in the inside of a magnetic layer will fall, when lamination of the magnetic layer is carried out, and front-face nature is reduced and it considers as a magnetic-recording medium further, the particle noise resulting from the magnitude of a particle becomes large. Therefore, it needs to be referred to as 200nm or less as a grain size, and 100nm or less is 50nm or less more preferably. Thus, if it sets up, very high restoration nature is obtained and can attain the outstanding saturation magnetic flux density.

[0038] In addition, in this description, the grain size of magnetic powder surveys grain size of the photograph taken by one 100,000 times the scale factor of this with the transmission electron microscope (TEM), and is called for with the average of 500 pieces.

[0039] In the above-mentioned rare earth-iron-boron system magnetism powder used for this invention, there are magnetic transition metals, such as Mn, Zn, nickel, Cu, and Co, as an alloy kind in the case of considering as an iron alloy among the metal iron contributed to high saturation magnetization, or an iron alloy. Also in it, Co and nickel are desirable and especially Co is desirable. Although it is clear also from a SURETA polling curve that big saturation magnetization is obtained as already stated if it is a cobalt iron alloy, as for a certain thing, the contribution to the increment in coercive force will not be found out without this invention persons by considering not only as the contribution to saturation magnetization but as a cobalt iron alloy, either. Thus, if cobalt also exists in iron and coincidence, the reason which big coercive force tends to acquire is not clear.

However, for example as a permanent magnet ingredient, although samarium cobalt (SmCo5) is known well, if rare earth elements and an iron cobalt alloy live together in the particle magnetic substance like this invention, I think that a bigger magnetic anisotropy than the case of only iron is discovered with the surface effect. As a content of this cobalt, cobalt/iron expresses, the range of 40/[3/97 -] 60 atomic ratio is desirable, especially, at the time of 5/95 to 35 / 65 atomic ratio, coercive force and saturation magnetization are boiled and the largest value is acquired.

[0040] moreover -- as the content of the rare earth elements of the magnetic powder of this invention -- transition metals -- receiving -- 0.2 to 20 atom % -- desirable -- 0.5 to 15 atom % -- it is 1.0 to 10 atom % more preferably. Although the boron other than rare earth elements and iron is made to contain as an essential element with a permanent magnet ingredient, especially boron is not required of the magnetic powder of this invention, and even when adding, it is desirable to lessen with several % or less to transition metals. By making the content of rare earth elements into the above-mentioned value, the coercive force of 80 - 400 kA/m optimal as magnetic powder for high performance magnetic-recording media is acquired.

[0041] Below, the particle shape of the above-mentioned magnetic powder is explained from the viewpoint of the property for forming the dispersibility and the thin layer magnetic layer of a magnetic coating.

[0042] First, with the conventional needlelike magnetic powder, although grain size is made small for improvement in a recording characteristic, such as noise reduction, consequently, if specific surface area becomes large inevitably, an interaction with a binder becomes large, and it becomes difficult to obtain a uniform dispersing element at the time of the distribution to a binder and it dilutes by the organic solvent of a large quantity for thin layer spreading, it will become easy to produce condensation of magnetic powder, and a stacking tendency and front-face nature will deteriorate. There is a limitation in the grain size of the magnetic powder which can be used as a spreading mold magnetic-recording medium from this.

[0043] On the other hand, it is, and it carries out, and is an ellipse-like and the above-mentioned magnetic powder used for this invention can take the configuration near the globular form with granular particle shape from which specific surface area serves as min. For this reason, even if the interaction with a binder was small, the fluidity of a magnetic coating was good compared with the conventional magnetic powder and magnetic powder formed floc, it turned out that it is what can prepare the magnetic coating which was suitable especially when distribution became easy and thin layer spreading of the magnetic layer was carried out. Moreover, it turned out that it can fully use as the result also as about 5nm which described grain size above.

[0044] Moreover, in order to reduce the effect of the loss of power by the record and playback demagnetization which are the essential technical problem of longitudinal record, it is effective to make thickness of a magnetic layer thin, but as long as grain size uses the needlelike magnetic powder which is about 0.1 micrometers, a limitation is generated also in the thickness of a magnetic layer. Because, by field orientation, a needlelike particle is located in a line so that the needlelike direction may become in parallel to the field inboard of a medium on the average, but since this orientation has distribution, the particle distributed so that the needlelike direction might become vertical to a medium side also exists. If such a particle exists, needlelike magnetic powder will project from a magnetic layer front face, will spoil the front-face nature of a medium, and will become the cause of increasing a noise remarkably. Since this problem becomes so remarkable that the thickness of a magnetic layer becomes thin, as long as needlelike magnetic powder is used, the thickness of a magnetic layer is about 0.3 micrometers or less, and it is difficult for the actual condition to produce a paint film with a smooth front face. Moreover, when an under coat is prepared between a nonmagnetic base material and a magnetic layer for the lamination of the magnetic layer mentioned later, In the simultaneous multistory method of application applied on an under coat, the magnetic layer coating liquid with which the under coat distributed needlelike magnetism powder to the inside of a damp or wet condition Since magnetic powder is dragged by the under coat, while needlelike magnetism powder projection comes to be easy to an under coat by the interface of a magnetic layer, orientation turbulence comes to be easy further and a desired square shape

ratio is not obtained Since the smooth nature on the front face of a magnetic layer is made to fall, said problem is also considered to be one of the factors of hindrance which performs densification by thin layer spreading at the time of using needlelike magnetism powder.

[0045] On the other hand, the above-mentioned magnetic powder used for this invention Since the thing with grain size being not only small but granular particle shape for which it is, and it carries out, and it is an ellipse-like and the configuration near a globular form is taken is also possible, When the phenomenon in which a particle projects from the front face of a magnetic layer like needlelike magnetic powder is not produced and an under coat is prepared, it can reduce that magnetic powder projects in an under coat compared with needlelike magnetism powder, and surface smooth nature can form a very good magnetic layer. Moreover, although the problem to which the magnetic flux from a magnetic layer becomes small, consequently an output falls will be produced if the thickness of a magnetic layer becomes thin Since the thing with granular particle shape for which it is, and it carries out and the configuration near a globular form is taken by the shape of an ellipse is also possible, compared with needlelike magnetic powder, the above-mentioned magnetic powder used for this invention tends to carry out high restoration of the magnetic powder into a magnetic layer, consequently also has the big advantage that high flux density is easy to be obtained.

[0046] Furthermore, speaking of saturation magnetization, generally, the magnetic-substance part of a metal or alloy magnetism powder which grain size contributes to saturation magnetization by the rate of the scaling layer which does not contribute to saturation magnetization by specific surface area becoming large if it becomes small becoming large becomes small. That is, saturation magnetization also becomes small as grain size becomes small. This inclination is remarkable especially in needlelike magnetic powder, and saturation magnetization becomes [major-axis length] small rapidly bordering on near 0.1 micrometer. It is one of the factors reduction of such saturation magnetization also decides the limitations of an usable grain size to be. On the other hand, since [that the above-mentioned magnetic powder used for this invention has granular particle shape] it is an ellipse-like, when it was, it carried out, and the same volume compares, specific surface area serves as min, and in spite of being a particle, it becomes possible to maintain high saturation magnetization.

[0047] In this invention, expressing the configuration of the above-mentioned magnetic powder as "the shape of granular thru/or an ellipse" means mostly that you may be which configuration included in it including all from a grain-like thing to an ellipse-like thing (that is, since almost granular also the thing of the in-between configuration to the shape of an ellipse implication). That is, in order to distinguish from "it being needlelike", it considers as such an expression. [which it is a configuration of the conventional magnetic powder] also in the above-mentioned configuration, specific surface area is the smallest -- the thing of the shape of granular thru/or an ellipse is desirable. These configurations are observable like the case of grain size with an electron microscope.

[0048] As mentioned above, the above-mentioned magnetic powder used for this invention finds out that especially excellent record reproducing characteristics are acquired, when it is intrinsically suitable for saturation magnetization, coercive force, grain size, and all the particle shape obtaining a thin layer magnetic layer and the magnetic-recording medium whose average thickness of a magnetic layer is 0.3 micrometers or less is produced using this. In order to improve the property in a high recording density field also in the above-mentioned magnetic powder in the magnetic-recording medium whose average thickness of a magnetic layer is 0.3 micrometers or less, it is desirable to use that 10-25 microwatts of whose saturation magnetization are b/g.

[0049] In addition, in this description, a sample oscillatory type magnetometer is used for the coercive force and the saturation magnetization of magnetic powder, and they mean the value after amendment by the authentic sample when measuring by impression field 1273.3 kA/m at 25 degrees C.

[0050] The above-mentioned magnetic powder used for this invention can be manufactured by the following approaches. First, water is made to distribute the magnetite or the cobalt ferrite particle produced beforehand.

Into these dispersion liquid, rare earth ion, such as neodymium, and samarium, an yttrium, is dissolved. Next, the alkali water solution of the number of mols required in order to use this rare earth ion as a hydroxide is added, and the front face of magnetite or a cobalt ferrite particle is made to cover as a hydroxide of rare earth. At this time, in order to use rare earth ion as a hydroxide as an addition of alkali, adjusting to the number of need mols is important. If there are few alkali additions, the added rare earth ion will serve as a hydroxide, will stop being able to deposit easily, and will become that the front face of magnetite or a cobalt ferrite particle is hard to be covered. On the other hand, if there are too many alkali additions, it will be in the inclination for a hydroxide to grow, consequently will be hard coming to cover rare earth ion at homogeneity the front face of magnetite or a cobalt ferrite particle. Moreover, since the rare earth oxide or compound formed in a front face in this way also has the contribution as a sintering inhibitor, it becomes a very important technique to form in the particle front face at homogeneity.

[0051] The magnetic powder whose coercive force is 80 - 400 kA/m and 10-25 microwatts of whose saturation magnetization are b/g is producible by the magnetic particle of the shape of a granular **** ellipse which dries the mixture of this rare earth ion, magnetite, or a cobalt ferrite particle after rinsing and filtration, carries out heating reduction and is in the range whose grain size is 5-200nm. Most of the grain size and the configuration of the magnetic powder obtained eventually is decided by the grain size of starting material different ***** magnetite or a cobalt ferrite particle, and the configuration.

[0052] That is, the place where the manufacturing method of this magnetic powder differs from the manufacturing method of other magnetic powder greatly is separating and controlling the particle shape and the saturation magnetization which are the most important property of magnetic powder, and the three properties of coercive force by the manufacture phase. That is, grain size and a configuration are controlled by the grain size of starting material different ***** magnetite or a cobalt ferrite particle, and the configuration, it controls by the degree of the oxidation stabilizing treatment after the alloy presentation by returning and using saturation magnetization as a metal or an alloy, and reduction, and coercive force is further controlled by the amount of rare earth elements which magnetic powder is made to contain.

[0053] In addition, although main configuration elements are iron or iron, and cobalt, as for each of magnetite or cobalt ferrites, it is possible to also make transition-metals ion, such as Mn, Zn, nickel, and Cu, contain in addition to these transition-metals elements. Moreover, as for these transition-metals elements, it is desirable to make it contain in the phase of magnetite or a cobalt ferrite particle.

[0054] As mentioned already, although the above-mentioned rare earth elements demonstrate the effectiveness biggest when making a magnetic anisotropy discover and increasing coercive force, they also have the effectiveness of preventing sintering between the particles at the time of heating reduction. That is, I think that it combined with the transition-metals element, and rare earth elements were unevenly distributed near the front face of a particle in the state of the oxide or the compound, and have prevented sintering between particles. In this case, as for the amount of rare earth elements in the magnetic whole powder, it is desirable that it is 0.2 to 20 atom % to a transition-metals element. Thus, although rare earth elements serve prevention both as a manifestation and sintering for the magnetic anisotropy, it is effective [rare earth elements] to contain boron, in order to emphasize this effectiveness further. Since it is water solubility, and it can add in the water dispersion of magnetite or a cobalt ferrite particle, especially boric acid is desirable.

[0055] The above-mentioned manufacture approach can obtain the coercive force and the saturation magnetization of extent which also make homogeneity have contained rare earth elements in magnetic powder, although a core part is mainly an iron alloy with metal iron or the above-mentioned transition metals and rare earth elements are suitable for obtaining the magnetic powder of the structure which exists in the outer layer part of magnetic powder actively. Also in this case, as for the content of the rare earth elements in the magnetic whole powder, it is desirable that it is 0.2 to 20 atom % to a transition-metals element.

[0056] while the above-mentioned magnetic powder is used for a magnetic layer in the magnetic-recording

medium of this invention -- this magnetic powder and binder -- further -- usually -- additives, such as an abrasive material, a dispersant, and lubricant, carbon black, etc. -- in addition, it is formed by preparing the magnetic coating which comes to carry out distributed mixing of these into an organic solvent, boiling this magnetic coating through the under coat mentioned later on a nonmagnetic base material, applying, and drying.

[0057] The combination of the at least one sort and polyurethane resin which are chosen from vinyl chloride resin, vinyl chloride-vinyl acetate copolymerization resin, vinyl chloride-vinyl alcohol copolymerization resin, vinyl chloride-vinyl acetate-maleic-anhydride copolymerization resin, vinyl chloride-hydroxyl-group content alkyl acrylate copolymerization resin, a nitrocellulose, etc. is mentioned to the binder used for a magnetic layer. Also in it, it is desirable to use together vinyl chloride-hydroxyl-group content alkyl acrylate copolymerization resin and polyurethane resin. There are polyester polyurethane, polyether polyurethane, polyether polyester polyurethane, polycarbonate polyurethane, polyester polycarbonate polyurethane, etc. in polyurethane resin.

[0058] In order to improve the dispersibility of magnetic powder and to raise restoration nature, as for these binders, what has a functional group is desirable. As a functional group, COOM, SO₃M, OSO₃M, P=O (OM)₃, and O-P=O (OM)₂ (M is a hydrogen atom, alkali metal, or an amine), OH, NR₂, N+R₃ (R is hydrogen or a hydrocarbon group), an epoxy group, etc. are mentioned. When using together two or more sorts of resin, it is desirable to make a functional group in agreement.

[0059] It is usually good 5 - 50 weight section and to consider as the rate of 10 - 35 weight section preferably to the magnetic powder 100 weight section as amount of these binders used. When using vinyl chloride system resin as a binder and especially using 5 - 30 weight section and polyurethane resin, it is good to consider as the rate of 2 - 20 weight section, and it is most desirable to use combining these resin at an above-mentioned operating rate.

[0060] It is desirable to use together the thermosetting cross linking agent which is combined with the functional group contained in a binder, and constructs a bridge with these binders. As this cross linking agent, various kinds of poly isocyanates, such as a resultant of what has two or more hydroxyl groups, such as tolylene diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate, etc. and these isocyanates, trimethylol propane, and a condensation product of the above-mentioned isocyanates, are desirable. These cross linking agents are usually used at a rate of 15 - 70 weight section to the binder 100 weight section.

[0061] In order to improve the reinforcement of a magnetic layer, it is desirable to use the abrasive material of a high degree of hardness. alpha-alumina of 90% or more of rates of pregelatinization, beta-alumina, silicon carbide, chrome oxide, cerium oxide, alpha-ferrous oxide, corundum, a synthetic diamond, silicon nitride, silicon carbide, titanium carbide, titanium oxide, a silicon dioxide, the boron nitride of a with a Mohs hardness of six or more ingredient, etc. are independent to this abrasive material, or are combined and used for it. Moreover, the complex (for example, thing which carried out surface treatment of a certain abrasive material by other abrasive materials) of these abrasive materials may be used. Also in these, it is desirable to use especially an alumina particle and there is "UB40B" etc. by "AKP-10" by Sumitomo Chemical Co., Ltd., "AKP-12", "AKP-15", "AKP-30", "AKP-50", "HIT-82", "HIT-60", and the Kamimura industrial company in a commercial item.

[0062] As for the grain size of these abrasive materials, it is desirable that it is 0.01-1 micrometer. As occasion demands, it can be used combining the abrasive material from which grain size differs, or an independent abrasive material can also make grain-size distribution large, and can also give the same effectiveness. Although any of the shape of a needle, a globular shape, and a die are sufficient, since what has an angle in a part of configuration is high, as for polish nature, it is [the configuration of these abrasive materials] desirable. It is usually good 6 - 20 weight section and to make the amount of these abrasive materials used into 8 - 15 weight section from a viewpoint of a magnetic parametric performance and head dirt preferably to the magnetic powder 100 weight section.

[0063] In case the magnetic coating containing magnetic powder or a binder is prepared as the addition approach of abrasive materials including alumina powder, in kneading processes and preliminary churning

processes, such as a kneader, apart from the approach and the magnetic coating which add abrasive materials, such as alumina powder, directly, the dispersion liquid of abrasive materials, such as alumina powder, are prepared beforehand, and the approach of adding these dispersion liquid separately in magnetic coatings is mentioned. If it says from the point of productivity, it is desirable especially to adopt the former without the need of establishing another process.

[0064] As one of the additives of a magnetic layer, a dispersant is used preferably. In a dispersant, an alkylene oxide system, a glycerol system, a glycidol system, The Nonion system surfactants, such as an alkylphenol ethyleneoxide adduct, An annular amine and ester amide, quarternary ammonium salt, a hydantoin derivative, Cation system surfactants, such as heterocycles, phosphonium, or sulfonium, Amphoteric surface active agents, such as a sulfuric acid of the anion system surfactant containing acidic groups, such as a carboxylic acid, a sulfonic acid, phosphoric acid, a sulfate radical, and a phosphoric ester radical, amino acid, aminosulfonic acid, and amino alcohol or phosphoric ester, and an alkyl BEDAIN mold, are used.

[0065] As other dispersants, Ti system dispersant, P system dispersant, etc. can be used. as Ti system dispersant -- "PUREN act KR-38S" by Ajinomoto Co., Inc., "this KR-TTS", and "this KR-46B" -- -- this KR-55" and "this KR-41B" -- -- said KR-138S" -- -- said KR-238S" -- -- titanate system coupling agents, such as this KR-44" and "this KR-9SA", are mentioned. Moreover, as a P system dispersant, there are alkyl phosphoric ester, such as phosphoric acid monomethyl, phosphoric acid dimethyl, phosphoric acid monoethyl, and phosphoric acid diethyl, and aromatic series phosphoric acids, such as phenylphosphonic acid, and "GARFAC RS410" by the chemistry company, "JP-502" by the Johoku chemical industry company, "JP-508", etc. are mentioned as a commercial item east.

[0066] As one more of the additives of a magnetic layer, lubricant is used preferably. Conventionally, it is independent, or two or more sorts can use a well-known fatty acid, fatty acid ester, a fatty acid amide, a fatty acid metal salt, a hydrocarbon, etc. for this lubricant, mixing to it. Also in these, it is desirable to use the fatty acid of 12-24 preferably ten or more carbon numbers. Such a fatty acid softens contact between medium heads in initial wear, reduces coefficient of friction, and is contributed to reduction of head dirt while a part sticks to magnetic powder and helps the dispersibility of magnetic powder. As such a fatty acid, although which structure of a straight chain, branching, partial saturation, and saturation is sufficient, the straight chain system which is excellent in lubricative ability is desirable. As such a fatty acid, a lauric acid, a myristic acid, stearin acid, a palmitic acid, oleic acid, isostearic acid, etc. are mentioned, for example.

[0067] As amount of the above-mentioned additive used, it is desirable to consider as 0.5 - 5 weight section to the magnetic powder 100 weight section in a dispersant, and it is more desirable to consider as 1 - 4 weight section. Moreover, it is desirable to consider as 0.2 - 10 weight section to the magnetic powder 100 weight section with lubricant, such as a fatty acid, and it is more desirable to consider as 0.5 - 5 weight section.

[0068] It is desirable to use carbon black for lowering of coefficient of friction of a magnetic layer and electrification prevention. As such carbon black, the furnace for rubber, the black for thermal ** colors for rubber, acetylene black, etc. are mentioned. These carbon black has that good 0.1 - 10 % of the weight and whose tap density 2-10, and water content are [specific surface area / 5-500m²/g and DBP oil absorption / 10-400ml / 100g, and particle diameter] 0.1-1g/cc for 5-300mmicro and pH. As a commercial item, "SEVACARB-MTCI" by the KOROMBIAN carbon company, "Thermax Powder N-991" by Cancarb, Ltd., etc. can be mentioned. It is good to usually consider as 3 or less % of the weight of a rate to magnetic powder as amount of these carbon black used.

[0069] As an organic solvent used for preparation of a magnetic coating, a lubricant solution, etc., all the organic solvents currently used from the former can be used in formation of a magnetic layer. For example, a hexane besides alcohols solvents, such as carbonate system solvents, such as acetic ester system solvents, such as ketones, such as aromatic solvents, such as benzene, toluene, and a xylene, an acetone, a cyclohexanone, a methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone, ethyl acetate, and butyl acetate, dimethyl carbonate, and

diethyl carbonate, ethanol, and isopropanol, a tetrahydrofuran, dimethylformamide, etc. are mentioned.

[0070] In manufacture of the magnetic-recording medium of this invention, it is desirable to be able to use a well-known coating production process from the former, and to use together a kneading process and a primary distribution process especially according to a kneader etc. on the occasion of formation of a magnetic layer and the under coat mentioned later. using a sand mill at a primary distribution process -- an improvement of the dispersibility of magnetic powder -- a front face -- since description is controllable, it is desirable.

[0071] since it is close to especially theoretical density, even if it is desirable to use the zirconia system bead of a high degree of hardness as a distributed medium, it is desirable to use what is obtained by ordinary temperature isotropic-pressure shaping (CIP law) and elevated-temperature isotropic-pressure shaping (the HIP method) as for the zirconia beads as such distributed media, and a sand mill etc. performs strong distribution at said primary distribution process -- a bead -- a crack -- hard -- it is desirable to use the zirconia beads by the HIP method wear takes place to homogeneity. As an example of such zirconia beads, it is TORESERAMU by Toray Industries, Inc. The zirconia ball by Nihon Kagaku Togyo Co., Ltd. can be mentioned. Moreover, as distributed time amount, it is desirable to adjust suitably in the range for 30 - 100 minutes by the residence time of a coating.

[0072] Thus, especially as magnetic properties of the magnetic layer containing each above-mentioned component of the magnetic powder formed, a binder, and others, 80-400kA /of coercive force of a magnetic-recording medium is [m] 95 - 320 kA/m, and 0.1-0.5T, and that it is especially 0.2-0.4T have desirable saturation magnetic flux density. Here, the above-mentioned magnetic properties are the values after the reclamation when measuring what stuck and united the sample which uses a sample oscillatory-type fluxmeter, says the measured value in 25 degrees C and external magnetic field 1273.3 kA/m like the case of magnetic powder, and has the 20th page of a magnetic layer side for the diameter of 8mm.

[0073] As mentioned already, when it considers as a magnetic-recording medium, saturation magnetization with more nearly needlelike magnetic bigger powder is not required of the magnetic powder used for this invention. When a signal is recorded on a magnetic-recording medium, as for this field, it is desirable [the flux reversal field within a medium] to make it as narrow as possible in order not to contribute to an output. However, with the conventional needlelike magnetic powder based on magnetic shape anisotropy in the origin of coercive force, if the magnetic interaction between magnetic powder also becomes large and rapid flux reversal is performed so that saturation magnetization becomes large, since big magnetostatic energy will be accumulated, the flux reversal field width of face which needs to perform flux reversal gradually, consequently does not contribute to an output becomes large. On the other hand, with the magnetic powder used for this invention, since the origin of coercive force is based on the crystal magnetic anisotropy and flux reversal with it happens, a flux reversal field becomes narrow and an output also with comparatively low big saturation magnetization is obtained. [the small consequently magnetic interaction between magnetic powder and] [rapid]

[0074] In order that the magnetic-recording medium of above-mentioned this invention may solve the problem of the loss of power by the demagnetization which was the essential technical problem of longitudinal record as average thickness of a magnetic layer, especially when it considers as a thin layer 0.3 micrometers or less, the property is demonstrated notably. In addition, the thickness of said magnetic layer is decided by relation with the record wavelength to be used, and when the shortest record wavelength applies to a system 1.0 micrometers or less, the effectiveness of this invention is demonstrated especially notably. For example, it is desirable to set average thickness of a magnetic layer to about 0.2 micrometers in the system for which shortest record wavelength of 0.6 micrometers like DLT-4 is used, and it is desirable to be referred to as about 0.1 micrometers in the system for which shortest record wavelength like DDS3 which is 0.33 micrometers is used. Thus, it is desirable to apply this invention to the system for which to consider as the magnetic layer thickness of a super-thin layer is needed.

[0075] Moreover, as anisotropy field distribution of said magnetic-recording medium, it is desirable to carry out to 0.6 or less by the magnetic-recording medium of longitudinal orientation. By making anisotropy field distribution in said longitudinal orientation or less into 0.6, the dispersibility of the magnetic powder of the particle of this invention and a stacking tendency can be improved, even if it is the same coercive force, the output in short wavelength can improve and an error rate can be improved. Moreover, in order to depend for anisotropy field distribution on the stacking tendency of magnetic powder, the value of anisotropy field distribution becomes small so that the stacking tendency of magnetic powder usually improves, and since grain-size distribution is good compared with the conventional needlelike magnetic powder, the magnetic powder of this invention has the description which shows good anisotropy field distribution also in random orientation.

[0076] Moreover, when the shortest record wavelength uses the magnetic-recording medium of this invention for a high density record system 1.0 micrometers or less, in order to attain a high increase in power, it is desirable that a P-V value sets to 50nm or less by optical interference type three-dimensions surface roughness, and it is more desirable to be referred to as 40nm or less. When it considers as the magnetic-recording medium of the multistory configuration which prepared the under coat for lamination, with the conventional needlelike magnetism powder, as compared with painting a direct magnetic layer on a nonmagnetic base material, magnetic powder does not carry out orientation to a magnetic layer front face in parallel, but it is easy that is, for magnetic powder to projection come to be easy to an under coat, and to reduce front-face nature by it. Since it is an ellipse-like, degradation of the front-face nature at the time of orientation is not brought [that the configuration of magnetic powder is granular in this invention thru/or] about. Mean particle diameter extremely the magnetic powder of this invention with 5-200nm however, in spite of a particle Since it is hard to produce condensation of magnetic powder, as a result of having the outstanding dispersibility, the smooth nature of a magnetic layer side can be improved, and even if the shortest record wavelength is 1.0 micrometers or less conjointly, high power can be attained with the property of said high coercive force. the surface roughness of this invention -- non-contact surface roughness measuring device TOPO-3D (product made from WYKO) -- an object head (40 times) -- setting -- the measurement wavelength of 648.9nm, and measuring-plane product 250micrometerx250micrometer -- an inclination, a bow, and cylinder amendment -- in addition, the surface roughness (P-V) of each point of measurement is measured from the average of four measurement counts, and it asks from the average of ten point of measurement.

[0077] Moreover, in a helical scan, since a magnetic-recording medium needs to coil around a cylinder and it is necessary to contact the magnetic head, in order to improve head contact, it is necessary to optimize the reinforcement of the longitudinal direction of a magnetic-recording medium, and the cross direction. Since it is designed so that the relative velocity of a magnetic tape and the magnetic head may become very high-speed while a helical scan especially also uses the head configuration of the magnetic head as an acute angle recently and enlarging the amount of pushing to a magnetic layer side, degradation of an envelope will be caused by aggravation of head contact. In order to improve the head contact to the magnetic head in the magnetic-recording medium of this invention from this viewpoint, setting the ratio (YTD/YMD) to the Young's modulus (YMD) of the longitudinal direction of crosswise Young's modulus (YTD) to 1.0-1.7 found out the desirable thing. While carrying out orientation of the conventional magnetic powder by the machine orientation at the time of spreading so that the direction of a major axis may become in parallel to the inside of a magnetic layer side since the configuration is needlelike, in order to obtain a high square shape ratio and to carry out field orientation of it to a longitudinal direction, magnetic powder serves as a gestalt to which the direction of a major axis was equal to the longitudinal direction further. therefore -- as the reinforcement of a magnetic layer -- inevitable -- a longitudinal direction -- the cross direction -- comparing -- high -- not becoming -- it does not obtain but the head contact to the magnetic head expected an isotropic thing is made to deteriorate On the other hand, since magnetic ellipse-like powder is used, it compares with needlelike magnetic powder, and there

is almost nothing at the time of spreading that is done for machine orientation, and the magnetic-recording medium of this invention does not have granular as magnetic powder thru/or taking an orientation gestalt from which magnetic powder becomes parallel in a magnetic layer side also in field orientation, either. Consequently, it is good to become possible to make crosswise reinforcement high and to set said ratio to 1.2-1.6 preferably. In addition, said each Young's modulus means the value in 0.3% elongation in 25-degree-C60%RH.

[0078] Moreover, in this invention, when carrying out lamination of the magnetic layer, in order to demonstrate better the outstanding surface smooth nature by the particle shape of magnetic powder, if the under coat of at least one layer is prepared between a nonmagnetic base material and a magnetic layer, a more desirable property will be acquired. That is, the above-mentioned leveling of direction which applies on the under coat which the spreading property approximated improves more rather than applying directly on a nonmagnetic base material, and it can also control the effect by the front-face nature of a nonmagnetic base material by excelling in the fluidity of a magnetic coating and leveling at the time of spreading improving, and preparing an under coat in that case according to said specific magnetic powder used for this invention, although the surface smooth nature which was excellent in the magnetic layer is obtained.

[0079] There are inorganic powder, a binder, lubricant, carbon black, etc. in the constituent of an under coat. Both nonmagnetic powder and magnetic powder can be used for inorganic powder. As nonmagnetic powder, alpha-alumina of 90% or more of rates of the formation of alpha-, beta-alumina, Gamma-alumina, alpha-ferrous oxide, TiO₂ (a rutile, anatase), and TiOx, Cerium oxide, the tin oxide, tungstic oxide, ZnO, ZrO₂, SiO₂ and Cr₂O₃, goethite, It is independent, or they are used by corundum, silicon nitride, titanium carbide, magnesium oxide, boron nitride, molybdenum disulfide, copper oxide, MgCO₃, CaCO₃, BaCO₃, SrCO₃ and BaSO₄, silicon carbide, titanium carbide, etc., combining. As magnetic powder, magnetic powder, such as gamma-Fe₂O₃, Co-gamma-Fe₂O₃, Fe alloy, CrO₂, and Ba ferrite, is used.

[0080] These inorganic powder may be a globular shape, a needle, and which a tabular configuration. If the grain size of inorganic powder is too large, since the front-face nature of an under coat will fall and it will affect the front-face nature of a magnetic layer, it is desirable that it is 0.5 micrometers or less. Moreover, since cushion effect also falls while the holes which the restoration nature of the inorganic powder of an under coat goes up, and can hold lubricant will decrease in number, if too small, it is desirable that it is 0.05 micrometers or more. Since the amount of the inorganic powder used is the same as the above-mentioned grain size, it is desirable that it is [of the whole under coat] 70 - 80 % of the weight especially 60 to 90% of the weight.

[0081] It is good for the binder used for an under coat to use the same resin as the aforementioned binder which forms a magnetic layer, and to use the desirable binder of a magnetic layer and resin of the same kind. If it is made especially in agreement by the concomitant use system of vinyl chloride system resin and polyurethane resin, the elasticity of an under coat and a magnetic layer can become near, and the load from the magnetic head can be distributed good. Moreover, as for the binder of an under coat, it is desirable to have as of the same kind a functional group as the binder of a magnetic layer. Since extraction of the lubricant from an under coat to a magnetic layer will become smooth in the concomitant use system of vinyl chloride system resin and polyurethane resin especially while the adhesive property of both layers improves if a functional group is made in agreement by the under coat and the magnetic layer, it is desirable.

[0082] As for the amount of the binder used of an under coat, it is especially desirable to the inorganic powder 100 weight section 20 - 45 weight section and that it is 25 - 40 weight section. In addition, in order to raise the reinforcement of an under coat, it is also desirable to use together the thermosetting cross linking agent which is combined with the functional group contained in a binder, and constructs a bridge with the above-mentioned binder like the case of a magnetic layer. It is desirable to usually consider as 15 - 70 weight section to the above-mentioned binder 100 weight section as amount of the cross linking agent used.

[0083] Although the same lubricant as a magnetic layer can be used as lubricant used for an under coat, since a fatty acid is inferior to transudatory [to the upper layer] from fatty acid ester, it is independent in fatty acid

ester, or it is desirable to use the addition ratio of fatty acid ester, enlarging it. the addition of the lubricant of an under coat -- the inorganic powder 100 weight section -- receiving -- usually -- 4 - 18 weight section -- it is preferably good 5 - 16 weight section and to consider as 6 - 14 weight section more preferably. As for the addition ratio of the fatty acid to an under coat, and fatty acid ester, it is desirable 0 / 100 - 40/60, and that it is especially 0 / 100 - 30/70 at a weight ratio. What is necessary is just to apply or spray a lubricant solution etc. on the front face of the under coat which added together on the occasion of mixing by the kneader of the coating for under coats etc., added before the above-mentioned mixing or to the back, or was formed beforehand, in order to include lubricant in an under coat.

[0084] As carbon black used for an under coat, it is desirable to use together carbon black with a grain size of 0.01-0.03 micrometers and carbon black with a grain size of 0.05-0.3 micrometers. The former carbon black is for securing the hole which holds lubricant like the case of a magnetic layer, and the latter carbon black is for aiming at improvement in the paint film reinforcement of an under coat, and coexistence of cushion effect. The addition of the carbon black to an under coat doubles both carbon black, and it is usually desirable 5 - 70 weight section and to consider as 15 - 40 weight section especially to the inorganic powder 100 weight section.

[0085] As carbon black with a grain size of 0.01-0.03 micrometers, there are "Raven 1255", "Conductex SC", etc. by the "BLACK PEARLS 800" made from Cabot "Mogul-L" "VULCAN XC-72" "Regal 660R" KOROMBIAN carbon company. Moreover, as carbon black with a grain size of 0.05-0.3 micrometers, there is "Termax Powder-N -991" etc. by "Raven 450" by the "BLACK PEARLS 130" made from Cabot "Monarch 120" KOROMBIAN carbon company, "Raven 410", and Cancarb, Ltd.

[0086] Organic solvents, such as the same aromatic solvent as the case of a magnetic layer, ketones, an ester solvent, an alcohols solvent, and a hexane, a tetrahydrofuran, are used as a solvent for preparation of the coating for under coats, or a lubricant solution in formation of an under coat. Moreover, as for the average thickness of an under coat, it is desirable to be referred to as 0.5-10 micrometers, and it is more desirable to be referred to as 1-5 micrometers. As for the average thickness of an under coat, it is desirable that they are 1.7 to 200 times to the average thickness of a magnetic layer, and it is more desirable that they are two to 50 times.

[0087] In addition, in this description, each average thickness of a magnetic layer and an under coat is calculated from the average of five point of measurement when measuring the cross-section photograph which cut the magnetic-recording medium with the microtome and observed the cross section of the thickness direction by one 50,000 times the scale factor of this with the transmission electron microscope ten points at intervals of 1cm.

[0088] In this invention, each nonmagnetic base material for magnetic-recording media currently used from the former can be used as a nonmagnetic base material. Specifically, the plastic film which consists of polyamides, such as polyester, such as polyethylene terephthalate and polyethylenenaphthalate, polyolefines, cellulose triacetate, a polycarbonate, polysulfone, a polyamide, polyimide, polyamidoimide, aramid, and aromatic polyamide, and whose thickness is usually 2-100 micrometers is used. When making overall thickness thin for high density record, also in order to make head contact to the magnetic head good also in said nonmagnetic base material, it is desirable to use the polyester system film or polyamide system film with which the crosswise Young's modulus of 0.3% elongation made high preferably reinforcement of the two or less two or more 6.0×10^9 N/m 22.0×10^9 N/m cross direction two or more [5.0×10^9 Ns //m]. As for the surface roughness of a nonmagnetic base material, it is desirable to use that in which front-face nature differs from a magnetic layer by both-sides side when preparing the back coat layer later mentioned to the field of an opposite hand. It becomes easy to control P-V of a magnetic layer by the difference of such front-face nature.

[0089] Since an adhesive property with an under coat is improved, a resin layer can also be prepared in a nonmagnetic base material. Polyester resin, polyurethane resin, etc. are mentioned as this resin layer. these -- resin -- inside -- **** -- COOM -- SO -- three -- M -- OSO -- three -- M -- P=O -- (-- OM --) -- three -- O-P=O -- (-- OM --) -- two (M is a hydrogen atom, alkali metal, or an amine) -- a functional group -- having -- resin --

nonmagnetic -- a base material -- an adhesive property -- being good -- while -- an under coat -- an adhesive property -- it can improve -- since -- especially -- being desirable . Moreover, such a resin layer is good also as a resin layer which has inorganic powder, such as a silica, because of blocking prevention. It is good that it is 0.01-0.08 micrometers as thickness of such a resin layer to usually be referred to as 0.1 micrometers or less at best especially preferably.

[0090] If the anisotropy of contraction of the nonmagnetic base material generated in the trial under an operating environment, especially hot environments is large, flattery nature will fall and it will be easy to produce a tracking error. For this reason, it is desirable in 1.5% or less and a longitudinal direction that 105 degrees C and the rate of a heat shrink for 30 minutes, i.e., the heat shrink after heat-treating for 30 minutes and cooling radiationally at 105 degrees C, are 1.0% or less in a lengthwise direction as a nonmagnetic base material. The above-mentioned rate of a heat shrink extracts respectively six test pieces with a width of face [of a nonmagnetic base material / of 10mm], and a die length of 300mm from MD/TD, measures the die length after heat-treating for 30 minutes and cooling in 105-degree C hot blast, and is called for as the average of [(die length after die-length-contraction of dimension) die length of /origin] x100(%).

[0091] In this invention, the well-known method of application is used from the former, such as gravure spreading, roll coating, blade spreading, and extrusion spreading, at the spreading process for forming an under coat and a magnetic layer on the above-mentioned nonmagnetic base material. In that case, after the method of application of an under coat and a magnetic layer carries out spreading desiccation of the under coat on a nonmagnetic base material, any of the multistory method of application and the simultaneous multistory method of application which applies an under coat and a magnetic layer simultaneously which applies a magnetic layer may be serially used for it. Considering leveling of the thin layer magnetic layer at the time of spreading, it is desirable especially to adopt the simultaneous multistory spreading method with which an under coat applies a magnetic layer to the inside of a damp or wet condition. Since the problem that turbulence arises in an interface with a magnetic layer, and magnetic powder projection comes to be easy to an under coat in the simultaneous multistory spreading method with which an under coat applies a magnetic layer to the inside of a damp or wet condition with the conventional needlelike magnetic powder especially arises and it is easy to reduce the front-face nature of a magnetic layer, also in this spreading method, especially this invention is effective.

[0092] To such a spreading method, JP,48-22605,A, JP,48-98803,A, Are indicated by JP,48-99233,A, JP,61-139929,A, etc. How to apply the coating for under coats by gravure spreading, roll coating, etc., and apply a magnetic coating using an extrusion mold spreading head with the gestalt which has a back roll on this under coat, After applying the coating for under coats, where a nonmagnetic base material is supported with the back up roll The approach of forcing and applying the extrusion mold spreading head which **** a magnetic coating in the meantime, the approach of applying with the extrusion mold spreading head of one apparatus which has two or more slits which **** the coating for under coats and a magnetic coating further, etc. are mentioned.

[0093] The magnetic-recording medium of this invention may prepare a back coat layer in the field of an opposite hand with the magnetic layer of a nonmagnetic base material. Inorganic nonmagnetic powder, such as alpha-Fe 2O3 generally used as an abrasive material, Fe3O4, TiO2, graphite, CaO, SiO2 and Cr 2O3, alpha-aluminum 2O3, SiC, CaCO3, BaSO4, ZnO and MgO, boron nitride, and TiC, ZnS, MgCO3, SnO2, can be included in a back coat layer in order to raise reduction and the mechanical strength of coefficient of friction besides conductive carbon black. Moreover, dispersants, such as lubricant, such as a higher fatty acid, fatty acid ester, and silicone oil, and a surfactant, and other various additives can be included in a back coat layer as occasion demands.

[0094] Although the same thing as the binder of a magnetic layer can be used for the binder of a back coat layer, in order to reduce coefficient of friction and to raise performance traverse also in it, it is desirable to use together cellulose type resin and polyurethane resin. As for the amount of these binders used, it is desirable to

usually consider as 15 - 200 weight section extent to carbon black or the inorganic nonmagnetic powder 100 weight section. In order to stiffen these binders, cross linking agents, such as the poly isocyanate compound, may be used together. Moreover, as average thickness of such a back coat layer, it is after calendering and it is desirable to be referred to as about 0.3-1.0 micrometers. If a back coat layer is too thick, the thickness of the whole magnetic-recording medium will become thick, if too thin, the front-face nature of a back coat layer will fall under the effect of the front-face nature of a nonmagnetic base material, the front face of a back coat layer is imprinted by the magnetic layer, and a magnetic parametric performance etc. tends to get worse.

[0095] In manufacture of the magnetic-recording medium of this invention, it is desirable after spreading desiccation to perform surface treatment by the calender which used the plastics roll metallurgy group roll. While being able to adjust P-V on the front face of a magnetic layer by performing calender processing, whenever [restoration / of magnetic powder] can be raised and a residual magnetic flux density can be raised. As for especially processing temperature, it is usually good that it is [60 degrees C or more / 80 degrees C or more] 200 degrees C or less. 115 or more kN/m especially of linear pressure force is usually 150 or more kN/m 400 or less kN/m, and, as for a rate, it is good that it is [20-700m] a part for /. When it considers as the linear pressure of 190 or more kN/m at the processing temperature of 80 degrees C or more especially, the above-mentioned effectiveness can be heightened further.

[0096] Moreover, in manufacture of the magnetic-recording medium of this invention, aging after the above-mentioned calender processing is desirable. By aging, paint film hardening can progress and paint film reinforcement can be raised. Since the temperature of aging has a possibility of the volume tightness of a magnetic sheet becoming remarkable, and the surface roughness of a back coat layer imprinting, and degrading the front-face nature of a magnetic layer when it is too high, it is desirable to carry out below 70 degrees C. Moreover, it is desirable to carry out in the environment of RH 5 to 60% because of gas conditioning.

[0097] Furthermore, in order to remove the dust component on the front face of a magnetic layer leading to a drop out, and in order to remove a part for the fragile site on the front face of a magnetic layer beforehand and to adjust the front-face nature of a magnetic layer further, it is desirable after spreading desiccation of a magnetic layer to carry out polish processing. Although there are blade processing and processing by the grinding wheel as polish processing, processing by the grinding wheel is more desirable than the point of productivity. Processing by the grinding wheel is indicated by JP,62-150519,A, JP,62-172532,A, JP,2-23521,A, etc. A ceramic, super-steel, sapphire, a diamond, etc. are mentioned as construction material used for the polish part of a wheel. Moreover, when using a grinding wheel, it is desirable to consider as **200% of range to a tape travel speed (a part for 50-300m/) as a peripheral speed of a wheel, and considering as 10-80 degrees is desirable as a contact angle to a wheel.

[0098]

[Example] Hereafter, the example of this invention is indicated and it explains more concretely. In addition, that it is in below with the section shall mean the weight section.

[0099] Cobalt nitrate 6 monohydrate of 1>>0.419 mols of <production [of magnetic powder] >><examples 1-22 and examples 1-4 of comparison>> <<examples and iron nitrate (III) 9 0.974-mol monohydrate were dissolved in 1500g water. Next, the 3.76-mol sodium hydroxide was dissolved in 1500g water. The water solution of a sodium hydroxide was added in the water solution of this iron and cobalt salt, it stirred for 20 minutes, and the coprecipitation object of iron and cobalt was made to generate.

[0100] This coprecipitation object was put into the autoclave and it heated at 220 degrees C for 4 hours. the settlings which hydrothermal processing finished -- rinsing -- the grain size of 15nm -- the cobalt ferrite particle of the shape of granular thru/or an ellipse was obtained.

[0101] Next, the above-mentioned particle cobalt ferrite 10g was suspended in 200g water. Nitric-acid samarium 6 0.00726-mol monohydrate was added to this suspension, and it dissolved in it, and stirred for 20 minutes. Furthermore, the water solution which dissolved the 0.02178-mol sodium hydroxide in 10g water was

added, and it stirred for 20 minutes.

[0102] After heating this suspension at 90 degrees C for 1 hour, rinsed and filtered, opened the filtration object to the vat, it was made to dry at 60 degrees C for 6 hours, and moisture was removed.

[0103] After cracking the obtained oxide with a mortar, it put into the tubular electric furnace and heating reduction was carried out at 500 degrees C among the hydrogen air current for 1 hour. Next, where hydrogen gas is poured, after cooling to a room temperature, 1000 ppm of oxygen were contained and it switched to the mixed gas whose remainder is nitrogen. Next, temperature up of the temperature was carried out to 100 degrees C, and among nitrogen / oxygen mixed-gas air current, after performing stabilizing treatment for 6 hours, it took out in after [cooling] air.

[0104] When the content ratio of the iron which expressed with the content, and cobalt/iron of the samarium to the transition-metals element in this samarium content iron-cobalt magnetism powder (iron and cobalt), and cobalt was measured with fluorescence X rays, it was 29/[** 5.6 atom % and] 71 atomic ratio, respectively. moreover, grain size is 15nm when said magnetic powder is observed with a transmission electron microscope -- it was the particle of the shape of granular thru/or an ellipse. Furthermore, 21.6 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 125.7 kA/m.

[0105] <<example 2>> In the example 1, by changing the hydrothermal processing conditions at the time of cobalt ferrite particle composition in 180 degrees C and 4 hours, the cobalt ferrite particle with a grain size of 10nm was produced, and the iron-cobalt magnetism powder which contains samarium like an example 1 was produced except having used this for the raw material. When the content ratio of the iron which expressed with the content, and cobalt/iron of the samarium to the transition-metals element (iron and cobalt) of this magnetic powder, and cobalt was measured with fluorescence X rays, it was 30/[** 5.7 atom % and] 70 atomic ratio, respectively. moreover, grain size is 10nm when said magnetic powder is observed with a transmission electron microscope -- it was the particle of the shape of granular thru/or an ellipse. Furthermore, 20.6 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 136.1 kA/m.

[0106] <<example 3>> In the example 1, by changing the hydrothermal processing conditions at the time of cobalt ferrite particle composition in 260 degrees C and 4 hours, the cobalt ferrite particle with a grain size of 20nm was produced, and samarium content iron-cobalt magnetism powder was produced like the example 1 except having used this for the raw material.

[0107] When the content ratio of the iron which expressed with the content, and cobalt/iron of the samarium to the transition-metals element (iron and cobalt) of this magnetic powder, and cobalt was measured with fluorescence X rays, it was 29/[** 5.4 atom % and] 71 atomic ratio, respectively. moreover, grain size is 20nm when said magnetic powder is observed with a transmission electron microscope -- it was the particle of the shape of granular thru/or an ellipse. Furthermore, 21.9 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 123.3 kA/m.

[0108] <<example 4>> 10g of cobalt ferrite particles compounded in the example 1 was suspended in 200g water. Nitric-acid samarium 6 0.0118-mol monohydrate was added to this suspension, and it dissolved in it, and stirred for 20 minutes. Furthermore, the water solution which dissolved the 0.0354-mol sodium hydroxide in 10g water was added, and it stirred for 20 minutes.

[0109] Samarium content iron-cobalt magnetism powder was produced like the example 1 except it.

[0110] When the content ratio of the iron which expressed with the content, and cobalt/iron of the samarium to the transition-metals element (iron and cobalt) of this magnetic powder, and cobalt was measured with fluorescence X rays, it was 28/[** 9.4 atom % and] 72 atomic ratio, respectively. moreover, grain size is 15nm when said magnetic powder is observed with a transmission electron microscope -- it was the particle of the shape of granular thru/or an ellipse. Furthermore, 20.3 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 138.5 kA/m.

[0111] <<example 5>> 10g of cobalt ferrite particles compounded in the example 1 was suspended in 200g water. Nitric-acid neodymium 6 0.00726-mol monohydrate was added to this suspension, and it dissolved in it, and stirred for 20 minutes. Furthermore, the water solution which dissolved the 0.02178-mol sodium hydroxide in 10g water was added, and it stirred for 20 minutes.

[0112] Neodymium content iron-cobalt magnetism powder was produced like the example 1 except it.

[0113] When the content ratio of the iron which expressed with the content, and cobalt/iron of the neodymium to the transition-metals element (iron and cobalt) of this magnetic powder, and cobalt was measured with fluorescence X rays, it was 29/[** 5.5 atom % and] 71 atomic ratio, respectively. moreover, grain size is 15nm when said magnetic powder is observed with a transmission electron microscope -- it was the particle of the shape of granular thru/or an ellipse. Furthermore, 21.5 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 124.1 kA/m.

[0114] <<example 6>> 10g of cobalt ferrite particles compounded in the example 1 was suspended in 200g water. Nitric-acid yttrium 6 0.00726-mol monohydrate was added to this suspension, and it dissolved in it, and stirred for 20 minutes. Furthermore, the water solution which dissolved the 0.02178-mol sodium hydroxide in 10g water was added, and it stirred for 20 minutes.

[0115] Yttrium content iron-cobalt magnetism powder was produced like the example 1 except it.

[0116] When the content ratio of the iron which expressed with the content, and cobalt/iron of ITTORIMU to the transition-metals element (iron and cobalt) of this magnetic powder, and cobalt was measured with fluorescence X rays, it was 28/[** 5.6 atom % and] 72 atomic ratio, respectively. moreover, grain size is 15nm when said magnetic powder is observed with a transmission electron microscope -- it was the particle of the shape of granular thru/or an ellipse. Furthermore, 21.9 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 120.2 kA/m.

[0117] <<example 7>> 10g of cobalt ferrite particles compounded in the example 1 was suspended in 200g water. It changed into 0.00726 mols of nitric-acid samarium 6 monohydrates in an example 1, and samarium yttrium content iron-cobalt magnetism powder was produced like the example 1 except having made 0.00508 mols and nitric-acid yttrium 6 monohydrate into 0.00218 mols for nitric-acid samarium 6 monohydrate.

[0118] When the content ratio of the iron which expressed with the samarium and the yttrium to a transition-metals element (iron and cobalt), and cobalt/iron of this magnetic powder, and cobalt was measured with fluorescence X rays, it was 28/[** 3.8 atom %, 1.6 atoms %, and] 72 atomic ratio, respectively. moreover, grain size is 15nm when said magnetic powder is observed with a transmission electron microscope -- it was the particle of the shape of granular thru/or an ellipse. Furthermore, 21.5 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 124.9 kA/m.

[0119] <<example 8>> -- the amount of cobalt nitrate 6 monohydrate used in an example 1 at the time of cobalt ferrite particle composition, and iron nitrate (III) 9 monohydrate used -- respectively -- 0.182 mols and 1.211 mols -- moreover, except for having changed the amount of the sodium hydroxide used into 4.00 mols -- an example 1 -- the same -- carrying out -- the grain size of 18nm -- the cobalt ferrite particle of the shape of granular thru/or an ellipse was obtained.

[0120] 10g of this cobalt ferrite particle was suspended in 200g water. Nitric-acid samarium 6 0.00726-mol monohydrate was added to this suspension like the example 1, and it dissolved in it, and stirred for 20 minutes. Furthermore, the water solution which dissolved the 0.02178-mol sodium hydroxide in 10g water was added, and it stirred for 20 minutes. Still like the example 1, it was made to rinse, filter and dry, heating reduction and stabilizing treatment were performed after heating this suspension, and samarium content iron-cobalt magnetism powder was produced.

[0121] When the content ratio of the iron which expressed with the content, and the cobalt/iron of samarium to the transition-metals element in inside [this] magnetism powder (iron and cobalt), and cobalt was measured with fluorescence X rays, it was 13/[** 5.6 atom % and] 87 atomic ratio, respectively. moreover, grain size is

18nm when this account magnetism powder is observed with a transmission electron microscope -- it was the particle of the shape of granular thru/or an ellipse. Furthermore, 21.0 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 120.2 kA/m.

[0122] <<example 9>> 10g of cobalt ferrite particles compounded in the example 1 was suspended in 200g water. Nitric-acid samarium 6 0.00223-mol monohydrate was added to this suspension, and it dissolved in it, and stirred for 20 minutes. Furthermore, the water solution which dissolved the 0.0067-mol sodium hydroxide in 10g water was added, and it stirred for 20 minutes.

[0123] Samarium content iron-cobalt magnetism powder was produced like the example 1 except it.

[0124] When the content ratio of the iron which expressed with the content, and cobalt/iron of the samarium to the transition-metals element (iron and cobalt) of this magnetic powder, and cobalt was measured with fluorescence X rays, it was 29/[** 1.7 atom % and] 71 atomic ratio, respectively. moreover, grain size is 15nm when said magnetic powder is observed with a transmission electron microscope -- it was the particle of the shape of granular thru/or an ellipse. Furthermore, 22.7 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 102.7 kA/m.

[0125] <<example 10>> In the example 1, the addition of a cobalt nitrate and iron nitrate produced the cobalt ferrite particle with a grain size of 35nm in the hydrothermal processing conditions at the time of cobalt ferrite particle composition by making it the same, and changing the addition of a sodium hydroxide into 5.64 mols from 3.76 mols, and changing hydrothermal processing conditions at 280 degrees C in 4 hours.

[0126] Like the example 1, 10g of this cobalt ferrite particle was used for the raw material, the samarium addition was made to be the same as that of an example 1, and subsequent conditions as well as an example 1 produced samarium content iron-cobalt magnetism powder.

[0127] The content ratio of the iron which expressed with the content, and cobalt/iron of the samarium to the transition-metals element (iron and cobalt) of this magnetic powder, and cobalt was 28/[** 5.1 atom % and] 72 atomic ratio, respectively. moreover, grain size is 35nm when said magnetic powder is observed with a transmission electron microscope -- it was the particle of the shape of granular thru/or an ellipse. Furthermore, 22.4 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 104.2 kA/m.

[0128] Example of <<comparison 1>> Without adding rare earth elements using the cobalt ferrite particle compounded in the example 1, heating reduction was carried out on the same conditions as an example 1, stabilizing treatment was performed further, and iron-cobalt magnetism powder was produced.

[0129] When this iron-cobalt magnetism powder was observed with the transmission electron microscope, the particle was clearly condensed by sintering and it was distributed over the range where that grain size is also large from about 20nm to about 0.3 micrometers. Furthermore, 24.4 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 9.5 kA/m.

[0130] Example of <<comparison 2>> Without adding rare earth elements using the cobalt ferrite particle compounded in the example 8, heating reduction was carried out on the same conditions as an example 1, stabilizing treatment was performed further, and iron-cobalt magnetism powder was produced.

[0131] When this iron-cobalt magnetism powder was observed with the transmission electron microscope, the particle was clearly condensed by sintering and it was distributed over the range where that grain size is also large from about 30nm to about 0.5 micrometers. Furthermore, 23.9 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 7.2 kA/m.

[0132] <<example 11>> In the example 1, in the hydrothermal processing conditions at the time of cobalt ferrite particle composition, the addition of a cobalt nitrate, iron nitrate, and a sodium hydroxide was made the same, and added 10ml of phosphonic acid TORIMECHIRU further. Hydrothermal processing conditions obtained the elliptical cobalt ferrite particle like the example 1. The magnitude of the die-length direction of this cobalt ferrite particle was 30nm.

[0133] Like the example 1, 10g of this cobalt ferrite particle was used for the raw material, the samarium addition was made to be the same as that of an example 1, and subsequent conditions as well as an example 1 produced samarium content iron-cobalt magnetism powder.

[0134] The content ratio of the iron which expressed with the content, and cobalt/iron of the samarium to the transition-metals element (iron and cobalt) of this magnetic powder, and cobalt was 27/[** 5.6 atom % and] 73 atomic ratio, respectively. moreover, the place which observed said magnetic powder with the transmission electron microscope -- the grain size of 30nm -- it was the particle of the shape of granular thru/or an ellipse. Furthermore, 21.1 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 163.1 kA/m.

[0135] <<example 12>> In the example 1, in the hydrothermal processing conditions at the time of cobalt ferrite particle composition, the addition of a cobalt nitrate, iron nitrate, and a sodium hydroxide was made the same, and added 30ml of phosphonic acid TORIMECHIRU further, and changed hydrothermal processing conditions from 4 hours at 220 degrees C in 260 degrees C and 4 hours. Other conditions obtained the elliptical cobalt ferrite particle like the example 1. The magnitude of the die-length direction of this cobalt ferrite particle was 45nm.

[0136] Like the example 1, 10g of this cobalt ferrite particle was used for the raw material, the samarium addition was made to be the same as that of an example 1, and subsequent conditions as well as an example 1 produced samarium content iron-cobalt magnetism powder.

[0137] The content ratio of the iron which expressed with the content, and cobalt/iron of the samarium to the transition-metals element (iron and cobalt) of this magnetic powder, and cobalt was 28/[** 5.3 atom % and] 72 atomic ratio, respectively. moreover, the place which observed said magnetic powder with the transmission electron microscope -- the grain size of 45nm -- it was the particle of the shape of granular thru/or an ellipse. Furthermore, 21.9 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 153.6 kA/m.

[0138] Example of <<comparison 3>> Without adding rare earth elements using the elliptical cobalt ferrite particle compounded in the example 11, heating reduction was carried out on the same conditions as an example 1, stabilizing treatment was performed further, and iron-cobalt magnetism powder was produced.

[0139] When this iron-cobalt magnetism powder was observed with the transmission electron microscope, the particle was clearly condensed by sintering and it was distributed over the range where that grain size is also large from about 30nm to about 0.2 micrometers. Furthermore, 24.0 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 46.2 kA/m.

[0140] Example of <<comparison 4>> Without adding rare earth elements using the cobalt ferrite particle compounded in the example 12, heating reduction was carried out on the same conditions as an example 1, stabilizing treatment was performed further, and iron-cobalt magnetism powder was produced.

[0141] When this iron-cobalt magnetism powder was observed with the transmission electron microscope, the particle was clearly condensed by sintering and it was distributed over the range where that grain size is also large from about 50nm to about 0.5 micrometers. Furthermore, 25.8 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 26.3 kA/m.

[0142] <<example 13>> 10g of cobalt ferrite particles compounded in the example 11 was suspended in 200g water. Nitric-acid samarium 6 0.00223-mol monohydrate was added to this suspension, and it dissolved in it, and stirred for 20 minutes. Furthermore, the water solution which dissolved the 0.00669-mol sodium hydroxide in 10g water was added, and it stirred for 20 minutes.

[0143] Samarium content iron-cobalt magnetism powder was produced like the example 1 except it.

[0144] When the content ratio of the iron which expressed with the content, and cobalt/iron of the samarium to the transition-metals element (iron and cobalt) of this magnetic powder, and cobalt was measured with fluorescence X rays, it was 27/[** 1.6 atom % and] 73 atomic ratio, respectively. moreover, the place which

observed said magnetic powder with the transmission electron microscope -- the grain size of 30nm -- it was the particle of the shape of granular thru/or an ellipse. Furthermore, 22.1 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 138.5 kA/m.

[0145] <<example 14>> 10g of cobalt ferrite particles compounded in the example 11 was suspended in 200g water. Nitric-acid samarium 6 0.0118-mol monohydrate was added to this suspension, and it dissolved in it, and stirred for 20 minutes. Furthermore, the water solution which dissolved the 0.0354-mol sodium hydroxide in 10g water was added, and it stirred for 20 minutes.

[0146] Samarium content iron-cobalt magnetism powder was produced like the example 1 except it.

[0147] The content ratio of the iron which expressed with the content, and cobalt/iron of the samarium to the transition-metals element (iron and cobalt) investigated with the fluorescence X rays of this magnetic powder, and cobalt was 27/[** 9.3 atom % and] 73 atomic ratio, respectively. moreover, the place which observed said magnetic powder with the transmission electron microscope -- the grain size of 30nm -- it was the particle of the shape of granular thru/or an ellipse. Furthermore, 21.0 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 174.2 kA/m.

[0148] <<example 15>> 10g of cobalt ferrite particles compounded in the example 11 was suspended in 200g water. Nitric-acid neodymium 6 0.00881-mol monohydrate was added to this suspension, and it dissolved in it, and stirred for 20 minutes. Furthermore, the water solution which dissolved the 0.02643-mol sodium hydroxide in 10g water was added, and it stirred for 20 minutes.

[0149] Neodymium content iron-cobalt magnetism powder was produced like the example 1 except it.

[0150] The content ratio of the iron which expressed with the content, and cobalt/iron of the neodymium to the transition-metals element (iron and cobalt) investigated with the fluorescence X rays of this magnetic powder, and cobalt was 27/[** 7.0 atom % and] 73 atomic ratio, respectively. moreover, the place which observed said magnetic powder with the transmission electron microscope -- the grain size of 30nm -- it was the particle of the shape of granular thru/or an ellipse. Furthermore, 21.9 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 165.2 kA/m.

[0151] <<example 16>> 10g of cobalt ferrite particles compounded in the example 11 was suspended in 200g water. Nitric-acid neodymium 6 0.00223-mol monohydrate was added to this suspension, and it dissolved in it, and stirred for 20 minutes. Furthermore, the water solution which dissolved the 0.00669-mol sodium hydroxide in 10g water was added, and it stirred for 20 minutes.

[0152] Neodymium content iron-cobalt magnetism powder was produced like the example 1 except it.

[0153] The content ratio of the iron which expressed with the content, and cobalt/iron of the neodymium to the transition-metals element (iron and cobalt) investigated with the fluorescence X rays of this magnetic powder, and cobalt was 28/[** 1.9 atom % and] 72 atomic ratio, respectively. moreover, the place which observed said magnetic powder with the transmission electron microscope -- the grain size of 30nm -- it was the particle of the shape of granular thru/or an ellipse. Furthermore, 22.0 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 136.1 kA/m.

[0154] <<example 17>> 10g of cobalt ferrite particles compounded in the example 11 was suspended in 200g water. Nitric-acid yttrium 6 0.00434-mol monohydrate was added to this suspension, and it dissolved in it, and stirred for 20 minutes. Furthermore, the water solution which dissolved the 0.01302-mol sodium hydroxide in 10g water was added, and it stirred for 20 minutes.

[0155] Yttrium content iron-cobalt magnetism powder was produced like the example 1 except it.

[0156] The content ratio of the iron which expressed with the content, and cobalt/iron of the yttrium to the transition-metals element (iron and cobalt) investigated with the fluorescence X rays of this magnetic powder, and cobalt was 27/[** 3.5 atom % and] 73 atomic ratio, respectively. moreover, the place which observed said magnetic powder with the transmission electron microscope -- the grain size of 30nm -- it was the particle of the shape of granular thru/or an ellipse. Furthermore, 21.6 microwatts of b/g and coercive force of the saturation

magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 152.0 kA/m.

[0157] <<example 18>> 10g of cobalt ferrite particles compounded in the example 11 was suspended in 200g water. Nitric-acid yttrium 6 0.0118-mol monohydrate was added to this suspension, and it dissolved in it, and stirred for 20 minutes. Furthermore, the water solution which dissolved the 0.0354-mol sodium hydroxide in 10g water was added, and it stirred for 20 minutes.

[0158] Yttrium content iron-cobalt magnetism powder was produced like the example 1 except it.

[0159] The content ratio of the iron which expressed with the content, and cobalt/iron of the yttrium to the transition-metals element (iron and cobalt) investigated with the fluorescence X rays of this magnetic powder, and cobalt was 26/[** 9.4 atom % and] 74 atomic ratio, respectively. Moreover, when said magnetic powder was observed with the transmission electron microscope, it was the particle of the shape of an ellipse with a grain size of 30nm. Furthermore, 21.0 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 167.9 kA/m.

[0160] <<example 19>> 10g of cobalt ferrite particles compounded in the example 11 was suspended in 200g water. Nitric-acid yttrium 6 monohydrate of 0.00218 mol of nitric-acid samarium 6 monohydrate TO of 0.00508 was added to this suspension, and it dissolved in it, and stirred for 20 minutes. Furthermore, the water solution which dissolved the 0.02178-mol sodium hydroxide in 10g water was added, and it stirred for 20 minutes.

[0161] Samarium-yttrium content iron-cobalt magnetism powder was produced like the example 1 except it.

[0162] The content of the samarium and the yttrium to the transition-metals element (iron and cobalt) investigated with the fluorescence X rays of this magnetic powder and the content ratio of the iron which expressed with cobalt/iron, and cobalt were 27/[** 3.9 atom %, 1.7 atoms %, and] 73 atomic ratios, respectively. moreover, the place which observed said magnetic powder with the transmission electron microscope -- the grain size of 30nm -- it was the particle of the shape of granular thru/or an ellipse. Furthermore, 21.6 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 175.1 kA/m.

[0163] <<example 20>> -- the amount of cobalt nitrate 6 monohydrate used in an example 1 in the hydrothermal processing conditions at the time of cobalt ferrite particle composition at the time of cobalt ferrite particle composition, and iron nitrate (III) 9 monohydrate used -- respectively -- 0.182 mols and 1.211 mols -- moreover, the amount of the sodium hydroxide used was changed into 4.00 mols, and 10ml of phosphonic acid TORIMECHIRU was added still like the example 11. Hydrothermal processing conditions obtained the elliptical cobalt ferrite particle like the example 1. The magnitude of the die-length direction of this cobalt ferrite particle was 35nm.

[0164] Like the example 1, 10g of this cobalt ferrite particle was used for the raw material, the samarium addition was made to be the same as that of an example 1, and subsequent conditions as well as an example 1 produced samarium content iron-cobalt magnetism powder.

[0165] The content ratio of the iron which expressed with the content, and cobalt/iron of the samarium to the transition-metals element (iron and cobalt) of this magnetic powder, and cobalt was 13/[** 5.7 atom % and] 87 atomic ratio, respectively. moreover, the place which observed said magnetic powder with the transmission electron microscope -- the grain size of 35nm -- it was the particle of the shape of granular thru/or an ellipse. Furthermore, 21.1 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 156.8 kA/m.

[0166] <<example 21>> In the example 1, a cobalt nitrate was not used, but except having changed the amount of iron nitrate (III) 9 monohydrate used into 1.393 mols, it was made to be the same as that of an example 1, and the magnetite particles with a grain size of 20nm which have the shape of granular thru/or an ellipse were obtained.

[0167] Like the example 1, 10g of these magnetite particles was used for the raw material, the samarium addition was made to be the same as that of an example 1, and subsequent processing conditions as well as an

example 1 produced samarium content ferromagnetism powder.

[0168] The content ratio of samarium to the transition-metals element (iron) of this magnetic powder is ** 5.8 atom %, respectively. moreover, the place which observed said magnetic powder with the transmission electron microscope -- the grain size of 20nm -- it was the particle of the shape of granular thru/or an ellipse. Furthermore, 20.2 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 83.6 kA/m.

[0169] <<example 22>> In the example 1, a cobalt nitrate was not used but the amount of iron nitrate (III) 9 monohydrate used was changed into 1.393 mols. The addition of a sodium hydroxide was made the same and added 10ml of phosphonic acid TORIMECHIRU further. Hydrothermal processing conditions obtained elliptical magnetite particles like the example 1. The magnitude of the die-length direction of these magnetite particles was 30nm.

[0170] Like the example 1, 10g of these magnetite particles was used for the raw material, the samarium addition was made to be the same as that of an example 1, and subsequent conditions as well as an example 1 produced samarium content ferromagnetism powder.

[0171] The content of the samarium to the transition-metals element (iron) of this magnetic powder was 5.7 atoms %. moreover, the place which observed said magnetic powder with the transmission electron microscope -- the grain size of 30nm -- it was the particle of the shape of granular thru/or an ellipse. Furthermore, 19.5 microwatts of b/g and coercive force of the saturation magnetization which impressed and measured the field of 16kOe were 117.8 kA/m.

[0172] The rare-earth-elements content, and the cobalt / iron ratio to a transition-metals element (iron, cobalt, or iron), the particle shape, grain size, and magnetic properties of the magnetic powder manufactured in examples 1-22 and the examples 1-4 of a comparison are shown in a table 1.

[0173]

[A table 1]

	磁性粉末	遷移金属元素に対する 希土類元素の含有量(原子%)			鉄/コバルト比 (原子比)	粒子形状	粒子サイズ (nm)	保磁力 (kA/m)	飽和磁化 (μ Wb/g)
		Sm	Nd	Y					
実施例1	Sm-Fe-Co	5.6	—	—	29/71	粒状乃至楕円状	15	125.7	21.6
実施例2	Sm-Fe-Co	5.7	—	—	30/70	粒状乃至楕円状	10	136.1	20.6
実施例3	Sm-Fe-Co	5.4	—	—	29/71	粒状乃至楕円状	20	123.3	21.9
実施例4	Sm-Fe-Co	9.4	—	—	28/72	粒状乃至楕円状	15	138.5	20.3
実施例5	Nd-Fe-Co	—	5.5	—	29/71	粒状乃至楕円状	15	124.1	21.5
実施例6	Y-Fe-Co	—	—	5.6	28/72	粒状乃至楕円状	15	120.2	21.9
実施例7	Sm-Y-Fe-Co	3.8	—	1.6	28/72	粒状乃至楕円状	15	124.9	21.5
実施例8	Sm-Fe-Co	5.6	—	—	13/87	粒状乃至楕円状	18	120.2	21.0
実施例9	Sm-Fe-Co	1.7	—	—	29/71	粒状乃至楕円状	15	102.7	22.7
実施例10	Sm-Fe-Co	5.1	—	—	28/72	粒状乃至楕円状	35	104.2	22.4
実施例11	Sm-Fe-Co	5.6	—	—	27/73	粒状乃至楕円状	30	163.1	21.1
実施例12	Sm-Fe-Co	5.3	—	—	28/72	粒状乃至楕円状	45	153.6	21.9
実施例13	Sm-Fe-Co	1.6	—	—	27/73	粒状乃至楕円状	30	138.5	22.1
実施例14	Sm-Fe-Co	9.3	—	—	27/73	粒状乃至楕円状	30	174.2	21.0
実施例15	Nd-Fe-Co	—	7.0	—	27/73	粒状乃至楕円状	30	165.2	21.9
実施例16	Nd-Fe-Co	—	1.9	—	28/72	粒状乃至楕円状	30	136.1	22.0
実施例17	Y-Fe-Co	—	—	3.5	27/73	粒状乃至楕円状	30	152.0	21.6
実施例18	Y-Fe-Co	—	—	9.4	26/74	粒状乃至楕円状	30	167.9	21.0
実施例19	Sm-Y-Fe-Co	3.9	—	1.7	27/73	粒状乃至楕円状	30	175.1	21.6
実施例20	Sm-Fe-Co	5.7	—	—	13/87	粒状乃至楕円状	35	156.8	21.1
実施例21	Sm-Fe	5.7	—	—	—	粒状乃至楕円状	20	83.6	20.2
実施例22	Sm-Fe	5.7	—	—	—	粒状乃至楕円状	30	117.8	19.5
比較例1	Fe-Co	—	—	—	29/71	焼結凝集	20~300	9.5	24.4
比較例2	Fe-Co	—	—	—	29/71	焼結凝集	30~500	7.2	23.9
比較例3	Fe-Co	—	—	—	29/71	焼結凝集	30~200	46.2	24.0
比較例4	Fe-Co	—	—	—	29/71	焼結凝集	30~200	26.3	25.8

[0174] < -- a magnetic tape -- production -- > -- < -- < -- an example -- 23 - 33 -- a comparison -- an example -- five - ten -- > -- > -- < -- an example -- 23 -- > -- the following -- an under coat -- ** -- a coating -- a component -- a kneader -- having kneaded -- after -- a sand mill -- the residence time -- 60 -- a minute -- ** -- having carried out -- distributed processing -- carrying out -- this -- the poly isocyanate 6 section -- adding -- churning filtration -- carrying out -- the coating for under coats -- having prepared . Apart from this, after kneading the following magnetic coating component (1) with a kneader, the residence time was distributed as 45 minutes by the sand mill, the following magnetic coating component (2) was added to this, churning filtration was carried out, and the magnetic coating was prepared.

[0175]

<Coating component for under coats> Titanium oxide powder (grain size: 0.035 micrometers) The 70 sections Titanium oxide powder (grain size: 0.1 micrometers) The ten sections Carbon black (grain size: 0.075 micrometers) The 20 sections Vinyl chloride system copolymer The ten sections (content-SO₃Na radical : 0.7x10⁻⁴Eq/(g))

Polyester polyurethane resin The five sections (content-SO₃Na radical : 1.0x10⁻⁴Eq/(g))

A methyl ethyl ketone The 130 sections Toluene The 80 sections A myristic acid The one section Butyl stearate The 1.5 sections Cyclohexanone The 65 sections [0176]

<Magnetic coating component (1)> Samarium content iron-cobalt magnetism powder manufactured in the example 1 The 100 sections (the shape of an ellipse [15nm, particle shape: 125.7 kA/m, saturation magnetization: Coercive force : 21.6 microwatts b/g, grain size : granular or])

Vinyl chloride-hydroxypropyl acrylate copolymer The eight sections (content-SO₃Na radical : 0.7x10⁻⁴Eq/(g))

Polyester polyurethane resin The four sections (content-SO₃Na radical : 1.0x10⁻⁴Eq/(g))

alpha-alumina (grain size: 0.4 micrometers) The ten sections Carbon black (grain size: 100nm) The 1.5 sections A myristic acid The 1.5 sections Methyl ethyl ketone The 133 sections Toluene The 100 sections [0177]

<A magnetic coating component (2)> Stearin acid The 1.5 sections The poly isocyanate The four sections Cyclohexanone The 133 sections Toluene The 33 sections [0178] The polyethylene terephthalate film which is a nonmagnetic base material about the above-mentioned coating for under coats (105 degrees C and the rate of a heat shrink for 30 minutes 0.8% in a lengthwise direction) In a longitudinal direction, it applies to 0.6% so that the thickness of the under coat after desiccation and calender processing may be set to 2 micrometers. It applied impressing the field of 0.3T to a longitudinal direction so that the thickness of the magnetic layer after desiccation and calender processing may be set to 0.13 micrometers in the further above-mentioned magnetic coating besides, and dried.

[0179] Next, with the forming face of the under coat of this nonmagnetic base material, and a magnetic layer, the coating for back coat layers was applied to the reverse side side so that the thickness of the back coat layer after desiccation and calender processing might be set to 0.7 micrometers, and it dried. After a sand mill distributes the following coating component for back coat layers in residence-time 45 minutes, the coating for back coat layers adds the poly isocyanate 8.5 section, carries out churning filtration, and is prepared.

[0180]

<The coating component for back coat layers> Carbon black (grain size: 25nm) The 40.5 sections Carbon black (grain size: 370nm) The 0.5 sections A barium sulfate The 4.05 sections A nitrocellulose The 28 sections Polyurethane resin (SO₃Na radical content) The 20 sections Cyclohexanone The 100 sections Toluene The 100 sections Methyl ethyl ketone The 100 sections [0181] Thus, the obtained magnetic sheet was mirror-plane-ization-processed in the five-step calender (temperature of 70 degrees C, linear pressure 147 kN/m), and where this is wound around a sheet core, it aged under 60 degrees C and 40%RH for 48 hours. Then, judging to 3.8mm width of face, and making it run this by part for 100m/, the magnetic layer front face was ground with the ceramic wheel (+150% of revolution measure, 30 degrees of contact angles), and the magnetic tape with a die length of 125m was produced. This magnetic tape was built into the cartridge and it considered

as the tape for computers.

[0182] <<example 24>> The magnetic tape was produced like the example 23 except having changed the thickness of the magnetic layer after desiccation and calender processing into 0.25 micrometers.

[0183] <<example 25>> The magnetic tape was produced like the example 23 except having changed the thickness of the magnetic layer after desiccation and calender processing into 0.08 micrometers.

[0184] <<example 26>> It sets in the example 23 and is the samarium content iron-cobalt magnetism powder (coercive force: m 163.1kA /) of an example 11 as magnetic powder. saturation magnetization: \sim 21.1microwattb/g, grain-size:30nm, and particle shape:, while using the shape of granular thru/or an ellipse The magnetic tape was produced by forming a magnetic layer on an under coat and forming a back coat layer further like an example 23, except having changed the thickness of the magnetic layer after desiccation and calender processing into 0.17 micrometers.

[0185] <<example 27>> In the example 26, the magnetic tape was produced like the example 26 except having changed the thickness of the magnetic layer after desiccation and calender processing into 0.10 micrometers.

[0186] <<example 28>> In the example 26, the magnetic tape was produced like the example 26 except having changed the thickness of the magnetic layer after desiccation and calender processing into 0.06 micrometers.

[0187] <<example 29>> It sets in the example 23 and they are the samarium of an example 7, and yttrium content iron-cobalt magnetism powder (coercive force: 124.9 kA/m) as magnetic powder. saturation magnetization: \sim 21.5microwattb/g, grain-size:15nm, and particle shape:, while using the shape of granular thru/or an ellipse The magnetic tape was produced by forming a magnetic layer on an under coat and forming a back coat layer further like an example 23, except having changed the thickness of the magnetic layer after desiccation and calender processing into 0.14 micrometers.

[0188] <<example 30>> It sets in the example 23 and is the samarium content ferromagnetism powder (coercive force: m 117.8kA /) of an example 22 as magnetic powder. saturation magnetization: \sim 19.5microwattb/g, grain-size:30nm, and particle shape:, while using the shape of granular thru/or an ellipse The magnetic tape was produced by forming a magnetic layer on an under coat and forming a back coat layer further like an example 23, except having changed the thickness of the magnetic layer after desiccation and calender processing into 0.13 micrometers.

[0189] <<example 31>> In the example 23, it applied without performing field orientation processing so that the thickness of the magnetic layer after desiccation and calender processing may be set to 0.12 micrometers, and the magnetic tape was produced like the example 15 except having dried.

[0190] That is, in order to obtain a high square shape ratio from an example 23 to a longitudinal direction in the example 30, field orientation processing was performed to the longitudinal direction, but in this example, it applied without performing field orientation processing also including a longitudinal direction and a perpendicular direction in order to obtain a comparable square shape ratio in all the directions. Since the usual magnetic powder is carrying out the needlelike configuration, even if it does not perform metaphor field orientation processing, orientation of it will be carried out to a longitudinal direction somewhat mechanically. On the other hand, since the magnetic powder of this invention is carrying out the granular **** ellipse-like configuration, it cannot be easily influenced of mechanical orientation and can obtain a comparable square shape ratio in all the directions easily.

[0191] <<example 32>> In the example 23, it applied impressing the field of 0.3T perpendicularly so that the thickness of the magnetic layer after desiccation and calender processing may be set to 0.17 micrometers, and the magnetic tape was produced like the example 23 except having dried.

[0192] That is, it was for having applied without having performed field orientation processing to the longitudinal direction in order to obtain a high square shape ratio from an example 23 to a longitudinal direction in the example 30, and performing field orientation processing, in order to obtain a comparable square shape ratio in all the directions in the example 31, but in this example, field orientation processing was

perpendicularly performed in order to obtain a high square shape ratio perpendicularly. The usual magnetic powder had the problem on which a magnetic layer front face deteriorates remarkably, as a result of locating a needlelike particle in a line with an under coat side perpendicularly if a field is impressed perpendicularly since the needlelike configuration is carried out. On the other hand, since the magnetic powder of this invention is carrying out the granular **** ellipse-like configuration and it does not almost have an anisotropy over a configuration, even if it carries out vertical orientation, it has the description from which good front-face nature without a longitudinal orientation medium and inferiority is obtained.

[0193] <<example 33>> -- the magnetic coating (magnetic powder: -- samarium content iron-cobalt magnetism powder --) same [without using an under coat] as what was used in the example 26 Coercive force : 163.1 kA/m, saturation magnetization:21.1microwattb/g, grain-size:30nm, Particle shape: The magnetic tape was produced like [except having used the shape of an ellipse, having applied, impressing the field of 0.3T to a longitudinal direction so that the thickness of the magnetic layer after desiccation and calender processing may be directly set to 0.55 micrometers on a base film, and having dried] the example 23 granular.

[0194] Example of <<comparison 5>> The magnetic tape was produced like the example 23 except having changed so that needlelike Fe-Co alloy magnetism powder (coercive-force [Co/Fe:24.6 % of the weight and]:189.4 kA/m, saturation-magnetization:18.3microwattb/g, diameter:[of an average major axis]150nm, an axial ratio: 5) might be used as magnetic powder in a magnetic coating component and the thickness of the magnetic layer after desiccation and calender processing might be set to 0.50 micrometers.

[0195] Example of <<comparison 6>> The magnetic tape was produced like the example 5 of a comparison except having changed the thickness of the magnetic layer after desiccation and calender processing into 0.35 micrometers.

[0196] Example of <<comparison 7>> The magnetic tape was produced like the example 5 of a comparison except having changed the thickness of the magnetic layer after desiccation and calender processing into 0.20 micrometers.

[0197] Example of <<comparison 8>> The magnetic tape was produced like the example 23 except having changed so that the iron-cobalt magnetism powder (coercive force: 9.5kA [m] /, saturation magnetization:24.4microwattb/g, grain-size:20-300nm) of the example 1 of a comparison might be used and the thickness of the magnetic layer after desiccation and calender processing might be set to 1.1 micrometers as magnetic powder in a magnetic coating component.

[0198] Example of <<comparison 9>> The magnetic tape was produced like the example 23 except having changed so that the iron-cobalt magnetism powder (coercive force: 46.2kA [m] /, saturation magnetization:24.0microwattb/g, grain-size:30-200nm) of the example 3 of a comparison might be used and the thickness of the magnetic layer after desiccation and calender processing might be set to 0.9 micrometers as magnetic powder in a magnetic coating component.

[0199] example of <<comparison 10>> -- Fe-Co alloy magnetism powder (Co/Fe: -- 24.6% of the weight) needlelike as magnetic powder in a magnetic coating component Coercive force : 189.4 kA/m, saturation magnetization:18.3microwattb/g, diameter:of average major axis150nm, Axial ratio: 5 was used, and it applied, impressing the field of 0.3T to a longitudinal direction so that an under coat may not be prepared but the thickness of the magnetic layer after desiccation and calender processing may be directly set to 0.58 micrometers on a base film, and the magnetic tape was produced like the example 23 except having dried.

[0200] Coercive force (Hc), saturation magnetic flux density (Bm), a remanence ratio (Br/Bm), and anisotropy field distribution (Ha) were measured as magnetic properties about the above-mentioned examples 23-33 and the example 5 of a comparison - 10 each magnetic tape. Anisotropy field distribution measured the differential curve of the 2nd quadrant (demagnetization curve) of the hysteresis curve of a tape, and showed it with the value which broke the field equivalent to the half-value width of this differential curve by the value of the coercive force of that tape. That is, especially the recording characteristic in short wavelength becomes good, so

that H_a is small, when H_a becomes small, so that distribution and orientation of the magnetic powder in the inside of a tape were so good that coercive force distribution of magnetic powder was narrow, and the same coercive force compares.

[0201] Moreover, using the DDS drive made from Hewlett Packard (C1554A) as a magnetic parametric performance, the random data signal with a shortest record wavelength of 0.33 micrometers was recorded after 5 times transit under the conditions of 40 degrees C and 5%RH, and the block error rate (BER) was measured with the block error rate measuring device. These measurement results were shown in the following table 2 with the thickness of the magnetic layer of each magnetic tape.

[0202]

[A table 2]

	磁性粉	磁性層厚さ (μm)	保磁力(長手) (kA/m)	飽和磁束 密度 B_m (T)	角型比(長手) (B_r/B_m)	角型比(垂直) (B_r/B_m)	異方性磁界 分布(H_a)	BER
実施例23	Sm-Fe-Co	0.13	138.3	0.408	0.82	—	0.55	$0.9 \times E^{-03}$
実施例24	Sm-Fe-Co	0.25	133.7	0.419	0.84	—	0.53	$1.0 \times E^{-03}$
実施例25	Sm-Fe-Co	0.08	140.1	0.388	0.82	—	0.57	$1.3 \times E^{-03}$
実施例26	Sm-Fe-Co	0.17	164.3	0.397	0.88	—	0.49	$0.8 \times E^{-03}$
実施例27	Sm-Fe-Co	0.10	167.5	0.391	0.87	—	0.47	$0.7 \times E^{-03}$
実施例28	Sm-Fe-Co	0.06	167.9	0.379	0.85	—	0.48	$1.8 \times E^{-03}$
実施例29	Sm-Fe-Co	0.14	135.5	0.399	0.83	—	0.53	$1.0 \times E^{-03}$
実施例30	Sm-Fe	0.13	119.0	0.366	0.85	—	0.66	$3.4 \times E^{-03}$
実施例31	Sm-Fe-Co	0.12	122.6	0.410	0.63	0.62	0.68	$8.6 \times E^{-03}$
実施例32	Sm-Fe-Co	0.17	98.5	0.396	0.41	0.77	0.60	$0.9 \times E^{-03}$
実施例33	Sm-Fe-Co	0.55	166.0	0.399	0.87	—	0.55	$9.0 \times E^{-03}$
比較例5	針状Fe-Co	0.50	183.8	0.395	0.83	—	0.61	$1.6 \times E^{-03}$
比較例6	針状Fe-Co	0.35	183.0	0.373	0.82	—	0.61	$3.8 \times E^{-03}$
比較例7	針状Fe-Co	0.20	179.9	0.352	0.80	—	0.65	$7.0 \times E^{-03}$
比較例8	Fe-Co	1.1	22.7	0.316	0.60	—	$1.0 <$	$1 \times E^{-01} <$
比較例9	Fe-Co	0.9	55.0	0.333	0.67	—	$1.0 <$	$1 \times E^{-01} <$
比較例10	針状Fe-Co	0.58	186.2	0.390	0.85	—	0.63	$7.2 \times E^{-01}$

[0203] From the result of the above-mentioned table 1, each magnetic tape of an example is understood that anisotropy field distribution is small compared with each magnetic tape of the example of a comparison. The block error rate which is furthermore a magnetic parametric performance as the result is small, and it turns out that it excels in dependability more. It carries out, it is, though it is an ellipse-like configuration, the granular high coercive force based on an optically uniaxial crystal magnetic anisotropy is shown, and although the magnetic powder which consists of transition metals, such as the rare earth, such as samarium, and neodymium, an yttrium, and iron which were used in the example, and cobalt, is a particle very much, it shows high saturation magnetization, and this result originates in excelling also in high restoration nature further.

[0204] Although the magnetic-recording medium by which the above-mentioned result used the magnetic powder of this invention shows the recording characteristic which was clearly excellent compared with the magnetic-recording medium using the conventional needlelike magnetic powder when the same magnetic layer thickness compares. If it becomes thin with 0.3 micrometers or less, the effectiveness will increase the thickness of a magnetic layer further, it is called 0.08 micrometers (example 25) and especially 0.10 micrometers (example 27), and lowering of a property is hardly accepted also as ultra-thin, but the block error rate is stopped small. Thus, as for the magnetic-recording medium using the rare earth-iron-boron system magnetism powder of this invention, it turns out that especially the power will be demonstrated if the magnetic layer thickness is set to 0.3 micrometers or less. This is based on particle shape peculiar to the magnetic powder of this invention, and grain size.

[0205] Moreover, although a block error rate is inferior compared with the tape (examples 23-29) which carried

out longitudinal orientation, this depends for each tape (example 32) which was made to carry out vertical orientation to the tape (example 31) manufactured without field orientation using the magnetic powder of this invention, and was manufactured on the recording density to measure or the configuration of a medium. For example, with a high recording density field or a disc-like gestalt, these demonstrate the outstanding property further. Anyway, the magnetic powder of this invention does not have relation in the existence or the direction of field orientation of field orientation, and it is clear its to demonstrate the property which was excellent compared with the magnetic-recording medium using the conventional needlelike magnetic powder.

[0206] on the other hand, example of comparison 5 which used needlelike magnetic powder -- in each magnetic tape of 7 and 10, if thickness of a magnetic layer is made thinner than 0.3 micrometers (example 7 of a comparison), a block error rate will deteriorate compared with what was made thicker than this (example 6 of a comparison). As a result of existence of magnetic powder which distribution in a magnetic layer has distribution and is projected from a magnetic layer front face with needlelike magnetic powder, this is because the surface smooth nature of a magnetic layer is spoiled, and is a problem fatal to needlelike magnetic powder. On the other hand, if the thickness of a magnetic layer makes it thin using needlelike magnetic powder from about (example 5 of a comparison) 0.5 micrometers to about (example 6 of a comparison) 0.3 micrometers, a block error rate will improve clearly. However, also in this tape, a property is inferior compared with the magnetic tape of the example which set magnetic layer thickness to 0.3 micrometers or less. This is a phenomenon peculiar to a longitudinal record medium, and when the thickness of a magnetic layer becomes thick, it is for various kinds of demagnetization to arise.

[0207] Since the tape (examples 8 and 9 of a comparison) using the magnetic powder which consists only of iron which does not contain rare earth elements, and cobalt on the other hand has large grain-size distribution of coercive force being not only low but magnetic powder, a block error rate worsens [frequency characteristics] remarkably bad.

[0208] <The < examples 34-37, example of comparison 11>> [0209] <<example 34>> After kneading the following coating component for under coats with a kneader, distributed processing which made the residence time 50 minutes by the sand mill was performed, the poly isocyanate 6 section was added to this, churning filtration was carried out, and the coating for under coats was prepared.

[0210]

<Coating component for under coats> alpha-iron oxide (average major-axis length: 0.14 micrometers, average needlelike ratio : 7) The 65 sections Granular alpha-alumina (grain size: 0.4 micrometers) The ten sections Carbon black (grain size: 0.024 micrometers) The 18 sections Carbon black (grain size: 0.075 micrometers) The 7 section Vinyl chloride-vinyl acetate-vinyl alcohol copolymerization resin The 16 sections (content-SO₃Na radical : $0.7 \times 10^{-4} \text{Eq/(g)}$)

Polyurethane resin (content-SO₃Na radical : $1 \times 10^{-4} \text{Eq/(g)}$) The seven sections Oleic acid oleyl (melting point: 0 degree C or less) The six sections Stearin acid n-butyl (melting point: 28 degrees C) The two sections Cyclohexanone The 200 sections Methyl ethyl ketone The 200 sections [0211] The magnetic coating was prepared like the example 23 using the same magnetic coating (the samarium content iron-cobalt magnetism powder of an example 1, coercive-force:125.7 kA/m, saturation-magnetization:21.6microwattb/g, grain-size:15nm, particle shape: the shape of granular thru/or an ellipse) as the <magnetic coating component> example 23.

[0212] The above-mentioned coating for under coats was applied to the polyamide film with a thickness of 4 micrometers which is a nonmagnetic base material so that the thickness of the under coat after desiccation and calender processing might be set to 2 micrometers, and to the inside of a damp or wet condition, it applied on this under coat, impressing the field of 0.3T to a longitudinal direction so that the thickness of the magnetic layer after desiccation and calender processing may be set to 0.20 micrometers in the magnetic coating of further the above [an under coat], and dried.

[0213] Next, with the forming face of the under coat of this nonmagnetic base material, and a magnetic layer, like the example 23, the coating for back coat layers was applied to the reverse side side so that the thickness of the back coat layer after desiccation and calender processing might be set to 0.7 micrometers, and it dried.

[0214] Thus, the obtained magnetic sheet was mirror-plane-ization-processed in the five-step calender (temperature of 70 degrees C, linear pressure 147 kN/m), and where this is wound around a sheet core, it aged under 60 degrees C and 40%RH for 48 hours. Then, judging to 3.8mm width of face, and making it run this by part for 100m/, the magnetic layer front face was ground with the ceramic wheel (+120% of revolution measure, 30 degrees of contact angles), and the magnetic tape with a die length of 125m was produced. This magnetic tape was built into the cartridge and it considered as the tape for computers.

[0215] <<example 35>> While using the samarium content iron-cobalt magnetism powder (the shape of an ellipse [30nm, particle shape: 163.1 kA/m, saturation magnetization: Coercive force : 21.1 microwatts b/g, grain size : granular or) manufactured in the example 11 as magnetic powder in a magnetic coating component, the magnetic coating was prepared like the example 23 except having considered as for [by the sand mill after kneading by the kneader / residence-time] 30 minutes. The tape for computers was obtained like the example 34 except using this magnetic coating and the five-step calender (temperature of 80 degrees C, linear pressure 118 kN/m) having been made to perform mirror plane-ized processing after the back coat stratification.

[0216] <<example 36>> In production of the magnetic tape of an example 34 as inorganic powder of the coating component for under coats Instead of the alpha-iron-oxide (average major-axis length: 0.14-micrometer, average needlelike ratio : 7) 65 section A magnetic sheet is produced using the titanium oxide powder (grain size: 0.08 micrometers) 65 section, using the residence time of an under coat coating component as 60 minutes. The tape for computers was obtained like the example 34 except having mirror-plane-ization-processed the obtained magnetic sheet in the five-step calender (temperature of 80 degrees C, linear pressure 245 kN/m).

[0217] <<example 37>> The magnetic coating was prepared like the example 23 except having used manufacturing-in example 7 samarium, and yttrium content iron-cobalt magnetism powder (the shape of an ellipse [15nm, particle shape: 124.9 kA/m, saturation magnetization: Coercive force : 21.5 microwatts b/g, grain size : granular or) as magnetic powder in a magnetic coating component. This magnetic coating was used and the tape for computers was obtained like the example 34.

[0218] example of <<comparison 11>> -- the samarium content ferromagnetism powder (Sm/Fe:5.1 atom % --) which made the configuration needlelike as magnetic powder in production of the magnetic tape of an example 23 Coercive force: While using 151.8 kA/m, saturation magnetization:18.3microwattb/g, grain-size:100nm, a particle shape:needle, and axial ratio:5, the magnetic coating was prepared like the example 23 except having made the residence time by the sand mill of kneading by the kneader into 30 minutes. This magnetic coating was used and the tape for computers was obtained like the example 34.

[0219] In addition, the above-mentioned "samarium content ferromagnetism powder which made the configuration needlelike" used in this example of a comparison Distribute a needlelike goethite (α -FeOOH) particle in the water solution of a samarium salt, and the manufacture approach of the magnetic powder of this invention explained in said example is applied. The hydroxide of samarium is made to adhere to the front face of a goethite particle with an alkali solution, and after heat-treating at 300 degrees C after rinsing, filtration, and desiccation and among nitrogen gas after that, it returns among hydrogen gas and manufactures. In addition, it manufactures again except addition ***** of the needlelike goethite which is starting material, and samarium about the "needle-like samarium content ferromagnetism powder" used in the after-mentioned example 12 of a comparison as well as the above.

[0220] The P-V value was calculated by the approach of this publication using the optical interference type three-dimensions surface roughness meter (TOPO-3D) of the magnetic layer side of each tape for computers of the above examples 34-37 and the example 11 of a comparison.

[0221] Moreover, peak of a playback amplifier output [in / using the DDS drive same as a short wavelength

output as the equipment used for block error rate measurement made from Hewlett Packard (C1554A) / record wavelength with a shortest record wavelength of 0.49 micrometers] to The peak value was measured with the oscilloscope. Measured value made 100% the tape for computers of the example 11 of a comparison, and showed it by the relative value. With the property of each magnetic tape, these results were shown in the following table 3.

[0222]

[A table 3]

	磁性粉末	粒子形状	粒子径 (nm)	磁性層厚さ (μ m)	P-V (nm)	出力 (%)
実施例34	Sm-Fe-Co	粒状乃至楕円状	15	0.2	31	128
実施例35	Sm-Fe-Co	粒状乃至楕円状	30	0.2	43	136
実施例36	Sm-Fe-Co	粒状乃至楕円状	15	0.2	28	133
実施例37	Sm-Y-Fe-Co	粒状乃至楕円状	15	0.2	34	121
比較例11	Sm-Fe	針状(軸比:5)	100	0.2	81	100

[0223] In each computer tape of examples 34-37, when the P-V value is setting to 50nm or less with the optical interference type three-dimensions surface roughness plan using the magnetic powder of this invention shows that the output which was excellent also in short wavelength record is obtained so that clearly from the result of the above-mentioned table 3. On the other hand, in the magnetic tape of the example 11 of a comparison, since magnetic powder becomes an under coat with rough ***** about a projection and a magnetic layer front face at the time of orientation while becoming easy to produce condensation of magnetic powder at the time of distribution, since the configuration is needlelike though it is the ferromagnetism powder containing samarium equivalent to an example also with magnetic layer thickness and coercive force, smooth nature falls and it becomes low-power output. When magnetic layer thickness considers as a thin layer magnetic layer 0.3 micrometers or less by this invention, with the conventional needlelike magnetism powder, degradation of the smooth nature on the front face of a magnetic layer which poses a problem can be improved, and the output characteristics in which the shortest record wavelength was excellent also in the record system 1.0 micrometers or less are obtained from this result.

[0224] After kneading the coating component for under coats of the examples 38-40 and <example 12 of comparison> <<example 38>> following with a kneader, distributed processing which made the residence time 60 minutes by the sand mill was performed, the poly isocyanate 6 section was added to this, churning filtration was carried out, and the coating for under coats was prepared. Apart from this, after kneading the following magnetic coating component (3) with a kneader, the residence time was distributed as 50 minutes by the sand mill, the following magnetic coating component (4) was moreover stirred and filtered to this, and the magnetic coating was prepared.

[0225]

<Coating component for under coats> gamma-iron oxide The 65 sections (average major-axis length: 0.12 micrometers, axial ratio:8, Hc:23.9Oe, sigmas:9.4microwattb/g, BET specific surface area25m2/g)

Granular alpha-alumina (grain size: 0.4 micrometers) The ten sections Carbon black (grain size: 0.024 micrometers) The 25 sections Vinyl chloride-vinyl acetate-vinyl alcohol copolymerization resin The 16 sections (content-SO3Na radical : 0.7x10⁻⁴Eq/(g))

Polyurethane resin (content-SO3Na radical : 1x10⁻⁴Eq/(g)) The seven sections Oleic acid oleyl (melting point: 0 degree C or less) The six sections Stearin acid n-butyl (melting point: 28 degrees C) The two sections Cyclohexanone The 200 sections Methyl ethyl ketone The 200 sections [0226]

<Magnetic coating component (3)> Samarium content iron-cobalt magnetism powder manufactured in the

example 1 The 100 sections (the shape of an ellipse [15nm, particle shape: 125.7 kA/m, saturation magnetization: Coercive force : 21.6 microwatts b/g, grain size : granular or])

Vinyl chloride-hydroxypropyl acrylate copolymer The eight sections (content-SO₃Na radical : 0.7x10⁻⁴Eq/(g))

Polyester polyurethane resin The seven sections (content-SO₃Na radical : 1.0x10⁻⁴Eq/(g))

alpha-alumina (grain size: 0.4 micrometers) The eight sections Carbon black (grain size: 100nm) The 1.5 sections A myristic acid The 1.5 sections Methyl ethyl ketone The 133 sections Toluene The 100 sections [0227]

<A magnetic coating component (4)> Stearin acid The 1.5 sections The poly isocyanate The four sections Cyclohexanone The 133 sections Toluene The 33 sections [0228] The above-mentioned coating for under coats on the polyamide film (crosswise Young's modulus (0.3% growth): 15.7x10⁹Ns/m²) which is a nonmagnetic base material It applied so that the thickness of the under coat after desiccation and calender processing might be set to 2 micrometers, and it applied, impressing the field of 0.3T to a longitudinal direction so that the thickness of the magnetic layer after desiccation and calender processing may be set to 0.15 micrometers in the further above-mentioned magnetic coating on this, and dried.

[0229] Next, with the forming face of the under coat of this nonmagnetic base material, and a magnetic layer, like the example 15, the coating for back coat layers was applied to the reverse side side so that the thickness of the back coat layer after desiccation and calender processing might be set to 0.7 micrometers, and it dried.

[0230] Thus, the obtained magnetic sheet was mirror-plane-ization-processed in the five-step calender (temperature of 80 degrees C, linear pressure 147 kN/m), and where this is wound around a sheet core, it aged under 60 degrees C and 40%RH for 48 hours. Then, judging to 3.8mm width of face, and making it run this by part for 100m/, the magnetic layer front face was ground with the ceramic wheel (+150% of revolution measure, 30 degrees of contact angles), and the magnetic tape with a die length of 125m was produced. This magnetic tape was built into the cartridge and it considered as the tape for computers.

[0231] <<example 39>> Samarium content iron-cobalt magnetism powder manufactured in the example 11 as magnetic powder in a magnetic coating component (coercive force: 163.1 kA/m) saturation magnetization: -- 21.1microwattb/g, grain-size:30nm, and particle shape:, while using the shape of granular thru/or an ellipse The tape for computers was obtained like the example 38 except having changed the vinyl chloride-hydroxypropyl acrylate copolymer as a binder into the ten sections, and having changed the amount of this polyester polyurethane resin used into the four sections, respectively.

[0232] <<example 40>> They are example 7 samarium and yttrium content iron-cobalt magnetism powder (coercive force: 124.9 kA/m) as magnetic powder in a magnetic coating component. saturation magnetization: -- 21.5microwattb/g, grain-size:15nm, and particle shape:, while using the shape of granular thru/or an ellipse The magnetic coating was prepared like the example 38 except having changed the amount of the vinyl chloride-hydroxypropyl acrylate copolymer used as a binder into the five sections, and having changed the amount of this polyester polyurethane resin used into the ten sections, respectively. The tape for computers was obtained like the example 38 except having used this magnetic coating and having used the polyamide film (crosswise Young's modulus (0.3% growth): 13.7x10⁹Ns/m²) as a nonmagnetic base material.

[0233] example of <<comparison 12>> -- the samarium content ferromagnetism powder (Sm/Fe:5.6 atom % --) which made the configuration needlelike as magnetic powder in a magnetic coating component Coercive force : while using 165.6 kA/m, saturation magnetization:17.1microwattb/g, grain-size:250nm, a particle shape:needle, and axial ratio:8 The magnetic coating was prepared like the example 38 except having changed the vinyl chloride-hydroxypropyl acrylate copolymer as a binder into the 15 sections, and having changed this polyester polyurethane resin into the two sections, respectively. The tape for computers was obtained like the example 38 except having used this magnetic coating and having used polyester film (crosswise Young's modulus (0.3% growth): 4.4x10⁹Ns/m²) as a nonmagnetic base material.

[0234] It asked for the ratio (YTD/YMD) of the Young's modulus (YMD) of the longitudinal direction to the Young's modulus (YTD) of the cross direction in elongation 0.3% by the Measuring condition of 10% of drawing

rates, and min by 25-degree-C60%RH with the tension tester about each tape for computers of the above examples 38-40 and the example 12 of a comparison.

[0235] Moreover, since it became poor [an envelope] by **** with a cylinder and output fluctuation became large when the head contact to the magnetic head is a defect, head contact of each tape for computers asked for the power ratio $((A) \cdot (B) / (A) + (B))$ of the maximum (A) of the output in 1 truck, and the minimum value (B) using the same drive as the above. These results were shown in a table 4 with the element configuration, the configuration, and grain size of the magnetic powder which used these results for each tape.

[0236]

[A table 4]

	磁性粉末	粒子形状	粒子サイズ (nm)	Y_{TD}/Y_{MD}	エンバード率 (%)
実施例38	Sm-Fe-Co	粒状乃至槽円状	15	1.41	7
実施例39	Sm-Fe-Co	粒状乃至槽円状	30	1.28	11
実施例40	Sm-Y-Fe-Co	粒状乃至槽円状	15	1.35	9
比較例12	Sm-Fe	針状(軸比:8)	250	0.87	23

[0237] Since the ratio (YTD/YMD) of the Young's modulus (YMD) of the longitudinal direction to crosswise Young's modulus (YTD) is in the range of 1.0-1.7 and enlarges crosswise Young's modulus compared with the magnetic-recording medium using the conventional needlelike magnetism powder using the magnetic powder of this invention, on each tape for computers of examples 38-40, it turns out that the outstanding head contact is obtained, so that clearly from the above-mentioned table 4. On the other hand, a configuration is needlelike, on the tape for computers of the example 12 of a comparison, since magnetic powder also with big mean particle diameter is used, it becomes easy to arrange to a longitudinal direction at the time of orientation, and crosswise reinforcement falls compared with a longitudinal direction, in connection with this, the slide contact to the magnetic head maldistribution-izes, and degradation of head KONTAKU becomes remarkable. It turns out that it is the thing which can raise crosswise reinforcement to a longitudinal direction and by which good head contact is obtained from this result rather than what used the conventional needlelike magnetism powder according to this invention.

[0238]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the practical use worth of a recording characteristic of this invention clearing the ultra-thin magnetic layer field 0.3 micrometers or less implementation was difficult the field as a practical use field for the first time by the spreading mold magnetic-recording medium using the conventional needlelike magnetic powder, realizing the breakthrough of a spreading mold magnetic-recording medium, and being done so by this invention is so large that it is unfathomable.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-56518
(P2002-56518A)

(43) 公開日 平成14年2月22日 (2002.2.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 1 1 B	5/706	G 1 1 B	5 D 0 0 6
	5/70		5 D 1 1 2
	5/84		Z 5 E 0 4 0
H 0 1 F	1/047	H 0 1 F	J
	1/06		L
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 26 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-241835(P2000-241835)

(22) 出願日 平成12年8月9日 (2000.8.9)

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 岸本 幹雄

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72) 発明者 佐々木 勇治

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(74) 代理人 100080193

弁理士 杉浦 康昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体とこれに用いる磁性粉末並びにその磁性粉末の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来の針状の磁性粉末とは全く異なる、新規な磁性粉末を使用して、従来ではなし得なかった優れた磁気特性を有する薄層領域の塗布型磁気記録媒体を得ることを目的としている。

【解決手段】 非磁性支持体上に磁性粉末および結合剤を含有する磁性層を有する磁気記録媒体であって、前記磁性粉末が粒子サイズ5～200nmの範囲からなり、かつ希土類元素と鉄を主体とする遷移金属元素からなる磁気記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性支持体上に磁性粉末および結合剤を含有する磁性層を有する磁気記録媒体であって、前記磁性粉末が粒子サイズ 5～200 nm の範囲からなり、かつ希土類元素と鉄を主体とする遷移金属元素からなることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】 磁性粉末中の希土類元素の含有量が、遷移金属元素に対して 0.2～20 原子%であることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 3】 磁性粉末中の希土類元素として、サマリウム、ネオジウム、イットリウムの中から選ばれた少なくとも 1 種の元素を含有することを特長とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 4】 磁性粉末中の遷移金属が、鉄とコバルトを主体としたものであることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 5】 鉄とコバルトの含有量が、コバルト対鉄の原子比で表して、3/97～40/60 の範囲にあることを特徴とする請求項 4 記載の磁気記録媒体。

【請求項 6】 磁性粉末のコア一部分が金属鉄あるいは鉄合金であり、希土類元素は磁性粉末の外層部分に主体的に存在していることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 7】 非磁性支持体と磁性層の間に少なくとも 1 層の無機粉末及び結合剤を含有する下塗り層を有し、前記磁性層の平均厚さが 0.3 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 8】 磁性層の長手方向に磁化容易方向があり、長手方向の保磁力が 80～400 kA/m、角型が 0.6～0.9、飽和磁束密度が 0.1～0.5 T である請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 9】 磁性層面に垂直方向に磁化容易方向があり、垂直方向の保磁力が 60～320 kA/m、角型が 0.5～0.8、飽和磁束密度が 0.1～0.5 T である請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 10】 磁性層面内で磁化容易方向がランダムに分布しており、磁性層面内の任意の方向および磁性層面に垂直方向のいずれの方向においても、保磁力が 45～320 kA/m、角型が 0.4～0.7、飽和磁束密度が 0.1～0.5 T である請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 11】 希土類と鉄を主体とする遷移金属を構成元素とする磁性粉末であって、磁性粉末の保磁力が 80～400 kA/m、飽和磁化が 10～25 μWb/g であり、かつ磁性粉末の粒子サイズが 5～200 nm の範囲にあることを特徴とする磁性粉末。

【請求項 12】 磁性粉末中の希土類元素の含有量が、遷移金属に対して 0.2～20 原子%であることを特徴とする請求項 11 に記載の磁性粉末。

【請求項 13】 磁性粉末中の希土類元素として、サマ

リウム、ネオジウム、イットリウムの中から選ばれた少なくとも 1 種の元素を含有することを特長とする請求項 11 記載の磁性粉末。

【請求項 14】 磁性粉末中の遷移金属が、鉄とコバルトを主体としたものであることを特徴とする請求項 11 記載の磁性粉末。

【請求項 15】 鉄とコバルトの含有量が、コバルト対鉄の原子比で表して、3/97～40/60 の範囲であることを特徴とする請求項 14 に記載の磁性粉末。

【請求項 16】 磁性粉末の遷移金属が鉄とコバルトを主体とし、さらにニッケルを含有することを特徴とする請求項 11 記載の磁性粉末。

【請求項 17】 磁性粉末のコア一部分が金属鉄あるいは鉄合金であり、希土類元素は磁性粉末の外層部分に主体的に存在していることを特徴とする請求項 11 記載の磁性粉末。

【請求項 18】 希土類と鉄を主体とする遷移金属からなる磁性粉末の製造方法において、少なくとも希土類のイオンを含有する水溶液中に、マグネタイトあるいはコバルトフェライト粒子を分散させ、希土類イオンを水酸化物とするために必要なモル数のアルカリ水溶液を加えて希土類の水酸化物としてマグネタイトあるいはコバルトフェライトと希土類の水酸化物の混合物を作製し、その後ろ過、乾燥して、加熱還元して粒子サイズが 5～200 nm の範囲にある粒状乃至楕円状の磁性粒子で、保磁力が 80～400 kA/m、飽和磁化が 10～25 μWb/g である磁性粉末を作製することを特徴とする磁性粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、希土類と鉄を主体とする磁性粉末を用いた磁気記録媒体、詳しくは、デジタルビデオテープ、コンピュータ用のバックアップテープ、大容量フロッピー（登録商標）ディスクなどの超高密度記録に最適な磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】磁気記録媒体は、記録再生方式がアナログ式からデジタル式への移行に伴い、記録密度の一層の向上が要求されている。特に、ハードディスクや光ディスクとの競合が激しいビデオテープやコンピュータ用のバックアップテープでは、上記要求を実現できない場合、製品自体の存続が危ぶまれるほどである。このような記録密度の向上の要求に対して、磁性層に金属薄膜を使用した磁気記録媒体が提案されているが、生産性や腐食などの実用信頼性の点で、磁性粉末を結合剤中に分散させた磁性塗料を非磁性支持体上に塗布してなる、いわゆる塗布型磁気記録媒体の方がより優れている。この塗布型磁気記録媒体において、電磁変換特性を向上する方法としては、これまで大きく分けて、磁性粉末の改良と媒体製造技術の改良により、実現されてきた。

【0003】磁性粉末の改良に関しては、主として、短波長記録に対応するために、年々、微粒子化とともに、磁気特性の改善がはかられており、従来は、オーディオ用や家庭用ビデオテープに使用されていた強磁性酸化鉄、 Co 変性強磁性酸化鉄、酸化クロムなどの磁性粉末が主流であったが、現在高密度磁気記録媒体用では、粒子サイズが $0.1\mu\text{m}$ 程度の針状の金属磁性粉末が提案されている。また、短波長記録時の減磁による出力低下を防止するために、年々、高保磁力化がはかられ、鉄-コバルトの合金化により、 198.9kA/m 程度の保磁力が実現されている（たとえば、特開平3-49026号公報、特開平5-234064号公報、特開平6-25702号公報、特開平6-139553号公報など）。

【0004】また、媒体製造技術の改良に関しては、各種官能基を有する結合剤や、上記の磁性粉末を使用した場合の分散技術の改善、さらには塗布工程後に行われるカレンダー技術の向上により、磁性層の表面平滑性が著しく向上し、短波長出力の向上に大きく寄与している（たとえば、特公昭64-1297号公報、特公平7-60504号公報、特開平4-19815号公報など）。

【0005】しかしながら、近年の高密度化に伴い、記録波長が短縮化されているため、磁性層の厚さが厚いと、最短記録波長領域においては、従来の磁性粉末の飽和磁化や保磁力程度では出力が数分の1程度しか得られず、また極めて短い記録波長を使用するため、従来それほど問題とならなかった記録再生時の自己減磁損失や磁性層の厚さに起因する厚み損失の影響が大きくなり、十分な分解能が得られないという問題があった。このような問題に対しては、上記したような磁性粉末による磁気特性の改善や媒体製造技術による表面性向上だけでは克服できないため、磁性層の厚さを低減することが提案されている。

【0006】すなわち、一般に磁性層の有効厚さは、システムに利用される最短記録波長の $1/3$ 程度といわれているため、たとえば $1.0\mu\text{m}$ の最短記録波長においては、磁性層の厚さは $0.3\mu\text{m}$ 程度が必要とされている。また、カセットの小型化に伴い、容積当たりの記録容量を向上するため、磁気記録媒体全体を薄層化する必要がある。このため、磁性層も必然的に薄層化する必要がある。さらに、記録密度を高めるためには、磁気ヘッドから発生する書き込み磁束を微小面積にしなければならず、また磁気ヘッドも小型化されてきているため、発生磁束量が低下することとなるが、上記のような微小な磁束により完全な磁化反転を生じせしめるためにも、磁性層を薄層化することが必要となる。

【0007】ところが、磁性層の厚さを低減すると、非磁性支持体の表面粗さが磁性層表面に影響を及ぼし、磁性層の表面性を劣化させやすいという問題や、磁性層単層のみを薄層化する場合、磁性塗料の固形分濃度を低下

するか、塗布量を低減する方法が考えられるが、これらの手法によっては、塗布時の欠陥や磁性粉末の充填性が向上せず、また塗膜強度を弱めるという問題がある。このため、媒体製造技術の改良により磁性層を薄層化する場合、非磁性支持体と磁性層との間に下塗り層を設け、この下塗り層が湿潤状態にあるうちに上層磁性層を塗布する、いわゆる同時重層塗布方式が提案されている（特開昭63-187418号公報、特開昭63-191315号公報、特開平5-73883号公報、特開平5-217148号公報、特開平5-298653号公報など）。

【0008】このような塗布技術の向上により、磁性層の厚さが $1.0\mu\text{m}$ 程度の薄層塗布が可能になり、長手記録の本質的な課題であった減磁による出力低下などの問題が、この薄層塗布技術と前記の磁性粉末の改善により改良されてきた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかるに、これら磁性粉末および媒体製造技術の向上も、現在では、ほぼ限界に達している。とくに磁性粉末の改良に関しては、針状の磁性粉末を使用する限り、粒子サイズは実用上 $0.1\mu\text{m}$ 程度が限度である。なぜなら、これよりも微粒子化すると、比表面積が著しく大きくなり、飽和磁化が低下するのみならず、結合剤中で磁性粉末を分散させることが著しく困難になるためである。

【0010】保磁力に関しては、磁気ヘッドの技術革進により、さらに高保磁力を有する媒体に対しても、記録は可能な状況にある。とくに長手記録方式においては、磁気ヘッドで記録消去が可能な限り、記録および再生減磁による出力低下を防止するため、保磁力はできる限り高くすることが好ましい。したがって、磁気記録媒体の記録密度を向上させるための現実的な方法で、最も効果的な方法は、磁気記録媒体を高保磁力化することである。

【0011】また、長手記録の本質的な課題である、記録および再生減磁による出力低下の影響を低減するためには、磁性層の厚さはさらに薄くすることが有効であるが、前記した粒子サイズが $0.1\mu\text{m}$ 程度の針状の磁性粉末を使用する限り、磁性層の厚さにも限界が生じる。なぜなら、長手配向によって針状粒子は、平均的には、針状方向が媒体の面内方向に並行になるように並ぶが、粒子の分散には分布があるため、針状方向が媒体面に垂直になるように並ぶ粒子も存在する。このような粒子が存在すると、媒体の表面平滑性を損ない、ノイズを増大させる原因となる。また、このような問題は、磁性層の厚さが薄くなるほど、より深刻な問題になる。

【0012】さらに、磁性層を薄層化しようとする場合、磁性塗料を大量の有機溶剤で希釈する必要があるが、従来の微粒子化した針状の磁性粉末では磁性塗料の凝集を生じやすく、また乾燥時に大量の有機溶剤を蒸発

させるため、磁性粉末の配向性が低下しやすく、長手記録であるテープ状媒体では配向性が悪く、薄層化しても、配向性の悪化と表面性の悪化のために、所期の電磁変換特性が得ることが困難になるという問題がある。したがって、長手記録においては、磁性層の厚さを薄くすることが、記録特性を向上させるうえで有効であることがわかっているにもかかわらず、従来の針状の磁性粉末を使用する限り、磁性層の厚さをさらに薄層化した塗布型磁気記録媒体を得ることは困難な状況にある。

【0013】なお、従来提案されている磁性粉末のうち、バリウムフェライト磁性粉末は、粒子形状が板状で、粒子サイズとして50nm程度の微粒子の磁性粉末が知られている（たとえば、特公昭60-50323号公報、特公平6-18062号公報など）。このバリウムフェライト磁性粉末の形状や粒子サイズは、針状の磁性粉末に比べて、薄層塗布型磁気記録媒体を得るのに適している。しかしながら、バリウムフェライト磁性粉末は酸化物であるため、飽和磁化は高々7.5 $\mu\text{Wb/g}$ 程度で、針状の金属または合金磁性粉末のような12.6 $\mu\text{Wb/g}$ 以上の飽和磁化を得ることは理論的に不可能である。このため、バリウムフェライト磁性粉末を用いると、磁性層の厚さの薄い塗布型磁気記録媒体を得ることはできても、磁束密度が低いために出力が低く、高密度磁気記録媒体には適さない。このことが理由で、高記録密度磁気記録媒体用の磁性粉末としては、これまでは、前記したような針状の磁性粉末が主流となっていたのである。

【0014】以上説明してきたように、磁気記録媒体の記録密度を向上させるための効果的な手法である磁性層の薄層化において、磁性粉末の保磁力、飽和磁化をできる限り高い値に維持して、かつ粒子サイズを小さくすることが極めて重要な課題となる。この課題を克服するため、まず従来の磁性粉末の磁気特性に着目すると、現状の針状の磁性粉末は、保磁力の起源が針状形状による形状異方性に基いているため、高保磁力化には理論的な限界が存在する。つまり、形状異方性では、磁気異方性の大きさが、 $2\pi Is$ （ここで、 Is は飽和磁化）で表され、飽和磁化に比例する。したがって、保磁力の起源を形状異方性に基いている針状の磁性粉末では、飽和磁化が大きくなるほど保磁力も大きくなる。

【0015】金属および合金の飽和磁化は、スレータボーリング曲線からよく知られているように、たとえば、鉄/コバルト比が70/30付近の鉄コバルト合金において、最大値を示すことから、保磁力も上記の組成において最大値を示すことになる。このような鉄/コバルト比が70/30付近の針状の鉄コバルト合金磁性粉末は、すでに実用化されている。

【0016】しかし形状異方性における磁気異方性の大きさは、上述のとおり、 $2\pi Is$ で表され、磁性粉末の針状比（粒子長さ/粒子直径）が約5以上のときは、係

数はほぼ 2π で表されるが、針状比が5未満になると係数は急激に小さくなり、球状になると異方性は消滅する。すなわち、磁性粉末として、Fe金属やFe-C合金のような磁性材料を使用する限り、磁性粉末の形状としては、理論的にも針状形状にせざるを得ないのが実状である。

【0017】本発明は、このような状況に鑑み、塗布型磁気記録媒体のブレードスルーを実現するためには、上記従来の磁性粉末とは発想の全く異なる新規な磁性粉末の創出が不可欠であるとの考えに基づいて、(I)薄層化した磁性層を有する磁気記録媒体用の磁性粉末として、従来の磁性粉末とは全く異なる新規な磁性粉末を開発し、(II)この磁性粉末を使用することにより、従来の針状の磁性粉末ではなし得なかった優れた磁気特性を有する薄層領域の塗布型磁気記録媒体を実現し、(III)上記従来の磁性粉末を使用した塗布型磁気記録媒体に比べ、はるかに優れた記録再生特性を有する磁気記録媒体を得ることを目的としたものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の目的に対し、薄層磁性層を有する塗布型磁気記録媒体の記録密度を飛躍的に高めるために必要な磁性粉末の特性は、下記の(1)～(6)のとおりであるとの基本的指針の元、素材の探索ならびに磁気記録媒体に適した磁性粉末の製造方法についての研究開発を行った。

【0019】(1)磁気ヘッドでの記録消去が可能な範囲で、できる限り高保磁力である。

(2)単一元素の中で、最も大きい飽和磁化を有し、かつ資源的に豊富に存在する鉄を主体にした磁性粉末である。

(3)高い飽和磁化を得るために、金属、合金または化合物磁性粉末である。

(4)粒子形状は、比表面積が最小となる球状に近い形状である。

(5)飽和磁化を維持できる範囲で、できる限り微粒子である。

(6)一方向が磁化容易方向となる、一軸磁気異方性を有する磁性粉末である。

【0020】本発明者は、上記指針を全て満たす磁性粉末について検討したところ、鉄あるいは鉄とコバルトの合金などの遷移金属に希土類元素を含有させ、粒子サイズが5～200nmの磁性粉末が、唯一これらの指針を全て満たし、特に優れた特性を示すことを見出した。特に磁性粉末のコア一部分が金属鉄あるいは鉄合金とし、希土類元素を磁性粉末の外層部分に主体的に存在させた磁性粉末がさらに優れた特性を示す。またこれらの磁性粉末を使用して、薄層塗布型磁気記録媒体を構成すると、特に優れた高密度磁気記録媒体が得られることを見出したものである。さらに、上記特定の磁性粉末は、粒状乃至楕円状の超微粒子の磁性粉末であるにもか

かわらず、これを使用した磁気記録媒体は、高保磁力、高磁束密度が容易に得られるものであることが明らかになった。

【0021】また、本発明の磁性粉末のような粒状ないし楕円状で、かつ極めて粒子サイズの小さい微粒子磁性粉末を使用した磁気記録媒体においては、磁性粉末間の磁氣的相互作用が小さく、従って急激な磁化反転が可能となり、磁化反転領域が狭くなるため、従来の針状形状の磁性粉末を使用した磁気記録媒体より優れた記録特性を示す。さらに本発明の磁気記録媒体は、磁性層厚さが $0.3\mu\text{m}$ 以下と薄いときに特に効果を発揮するが、このように磁性層厚さが薄い媒体では、反磁界による減磁の影響も少なくなり、 80 kA/m 程度の保磁力でも優れた記録特性を示すようになる。

【0022】本発明は、これらの知見をもとにさらに検討を進めていった結果、以下の特徴を有する磁気記録媒体とすることにより、さらに本発明の磁性粉末および磁気記録媒体は際立った特性を発揮することがわかった。すなわち、既述したように最近の高記録密度化においては、デジタル記録システムが主流になりつつある。このため、磁気記録媒体側にも、エラーレートの低いことが要求されているが、前記観点から、本発明の磁気記録媒体を用いた場合、(A) 非磁性支持体上に無機粉末および結合剤を含有する少なくとも1層の下塗り層を有し、その上に磁性粉末および結合剤を含有する磁性層を有する磁気記録媒体とするとともに、上記の磁性層の平均厚さが $0.3\mu\text{m}$ 以下である構成の磁気記録媒体とすること、(B) 磁性層の異方性磁界分布を一定範囲に設定すること、(C) 磁性層の磁化容易方向を長手方向とし、前記長手方向の保磁力が $80\sim 400\text{ kA/m}$ 、角型が $0.6\sim 0.9$ 、飽和磁束密度が $0.1\sim 0.5\text{ T}$ とすること、(D) 短波長特性が特に重視されるような用途には、磁性層面に磁化容易方向を垂直方向とし、前記垂直方向の保磁力が $60\sim 320\text{ kA/m}$ 、角型が $0.5\sim 0.8$ 、飽和磁束密度が $0.1\sim 0.5\text{ T}$ とすることにより、従来の磁気記録媒体では得られなかった優れた特性のデジタル記録用磁気記録媒体を達成することができる。

【0023】また、本発明の磁気記録媒体を円盤状の形態で使用する場合には、(E) 磁性層面内の磁化容易方向をランダムに分布させるとともに、磁性層面内の任意の方向および磁性層面に垂直方向のいずれの方向においても、保磁力が $45\sim 320\text{ kA/m}$ 、角型が $0.4\sim 0.7$ 、飽和磁束密度が $0.1\sim 0.5\text{ T}$ とすることが好ましい。従来の針状の磁性粉末を用いた磁気記録媒体では、特定方向に磁性粉末が機械的に配向されてしまうため、これを防止するための何らかの無配向化処理が必要であったが、本発明の磁性粉末を使用すれば、このような無配向化処理も不要とできる可能性があることも大きな利点の一つである。

【0024】また、高密度記録のために最短記録波長が $1.0\mu\text{m}$ 以下の短波長記録を採用するシステムにおいて、高出力を得るため上記薄層塗布の磁気記録媒体について改良を進めていった結果、(F) 前記磁性粉末を用いた磁性層の表面粗度を光干渉式三次元表面粗さでP-V値を 50 nm 以下とすることにより、高出力が得られる。

【0025】さらに、本発明は従来の針状磁性粉末と比較して、長手配向においては磁性層の面内方向に並行に磁性粉末が配向する、いわゆる機械配向されることがほとんどないことから、かかる粒状乃至楕円状の磁性粉末の特性を生かすべく検討を進めたところ、(G) ヘリカルスキャン方式において特性向上のために必要な良好なヘッド当りを確保する幅方向に高い弾性を達成することができる。

【0026】

【発明の実施の形態】高密度塗布型磁気記録媒体用として、従来使用されてきた針状の鉄コバルト合金磁性粉末では、前記した基本的指針のうち、まず(5)の粒子サイズに関して、現状のものより微粒子化すると均一分散することが極めて困難になり、しかも最大の問題点は、本質的に(4)と(6)の指針を同時に実現することが不可能なことである。なぜなら、保磁力の起源が針状形状とすることによる形状磁気異方性に基いているため、その針状比は最小でも5程度までしか下げることができず、これよりも下げると一軸異方性が低下し、保磁力が小さくなるからである。

【0027】本発明者は、前記した基本的指針の元、上記従来の形状磁気異方性に基づく磁性粉末とは異なる観点で、磁気特性の向上を目指すべく、各種の磁性粉末を合成してその磁気異方性を調べたところ、鉄あるいは鉄とコバルトの合金などの遷移金属に希土類元素を含有させた磁性粉末は、その大きな結晶磁気異方性のため針状形状にする必要がなく、粒状ないし楕円状の磁性粉末とした場合でも、一方向に大きな保磁力を発現させるものであることがわかった。さらに磁性粉末のコア一部分が金属鉄あるいは鉄合金とし、希土類元素を磁性粉末の外層部分に主体的に存在させた磁性粉末にすれば、さらに優れた特性を示す。なお、本発明にいう楕円状の磁性粉末とは、長軸径と短軸径の比が2以下のものを意味するものであり、従来の磁気記録媒体用の磁性粉末と本質的にその形状が相違するものである。

【0028】希土類と遷移金属からなる磁性材料としては、希土類と鉄にさらに硼素を含有させた希土類-鉄-硼素系磁性材料が、粉末冶金の方法によるサブミクロンオーダーの粒子を用いた高性能磁石材料として知られている。たとえば永久磁石用のネオジウム-鉄-硼素系磁性材料は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ で表される組成を有し、 800 kA/m 以上の極めて大きな保磁力を有している。しかしこのような保磁力は磁気記録媒体としては高すぎるが、

本発明者らは、むしろ鉄を主体とする遷移金属に希土類元素を含有させると、結晶磁気異方性に基づく保磁力を発現できる可能性があることに着眼し、検討を行ってきた。その結果、希土類と鉄を主体とする遷移金属からなる磁性粉において、磁気異方性が発現することを見出した。さらに磁性粉末のコア一部分が金属鉄あるいは鉄合金とし、希土類元素は磁性粉末の外層部分に主体的に存在させると、特にその効果が顕著であることを見出したものである。

【0029】なお希土類-鉄-硼素系磁性材料では、上記のように $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の組成の化合物が特に高い保磁力を示すことが知られているが、本発明の構成の磁性粉末では、希土類元素としてNdの変わりにサマリウム(Sm)やイットリウム(Y)を使用した場合でも、磁気記録媒体として使用するには十分な大きさの保磁力が得られることも見出した。

【0030】このように希土類-鉄-硼素系磁性材料は、これまで永久磁石材料として注目され検討されてきた結果、ネオジウム-鉄-硼素化合物が特に大きな磁気異方性を示すことが明らかになり、実用化されてきた。しかし磁気記録媒体用としては、既述のように永久磁石用の保磁力では高すぎて記録消去できない。このため、上記指針に基づき、磁気記録媒体用として適当な保磁力を得るには、永久磁石用に比べて硼素を含有させないか、あるいは含有させても、その含有量を少なくすることが有効であることを見出した。さらに本発明の大きな発見は、鉄を主体とする遷移金属に希土類元素を含有させることにより磁気異方性が発現するが、単に希土類元素を均一に含有させるより、磁性粉末の外層近傍に主体的に存在させることにより、顕著な効果が得られることを明らかにしたことである。さらにこれまで希土類元素としてはネオジウムが注目されてきたが、本発明のような磁気記録媒体用には、ネオジウム以外のサマリウムやイットリウムなどの希土類元素も使用できることを本発明者らが初めて明らかにしたものである。

【0031】このように永久磁石用として従来知られているネオジウム以外に、サマリウムやイットリウムなどの希土類元素においても同様の効果が得られる理由は明らかではないが、本発明の磁性粉末のようにその粒子サイズが極めて小さくなると、表面効果が強調され、希土類元素と遷移金属との反応が活発になるためと予想している。

【0032】すなわち、これまで永久磁石用として注目され検討されてきた希土類-鉄-硼素系磁性材料を、永久磁石用よりも低保磁力領域の磁気記録媒体用として着目し、実用化に成功したのは本発明者が最初であり、全く新しい材料分野を開拓したものである。

【0033】本発明者は、既に技術的にも、理論的にも確立されている上記希土類-鉄-硼素系磁性材料を、まず徹底的に解析し、この磁性材料をベースに磁気記録媒

体用の磁性粉末を開発することを目指した。その結果、永久磁石用に比べて硼素を含有させないか、あるいは含有させても、その含有量を少なくし、さらに単に希土類元素を均一に含有させるより、磁性粉末の外層近傍に主体的に存在させ、かつ粒子サイズが $5\sim 200\text{nm}$ の粒状乃至楕円状の磁性粉末としたときに、磁気ヘッドでの記録消去が可能な範囲内で、高い保磁力を示して、薄層領域の塗布型磁気記録媒体として極めてすぐれた電磁変換特性を付与することを見出した。また、この種の磁性粉末における希土類には、イットリウム、イッテルビウム、セシウム、プラセオジウム、サマリウム、ランタン、ユーロピウム、ネオジウム、テルビウムなどから選ばれる少なくとも1種の元素が用いられるが、その中でも、ネオジウムとサマリウムあるいはイットリウムを使用したときに高い保磁力を得やすいこともわかった。また遷移金属としては、鉄を主体とした鉄コバルト合金とし、鉄とコバルトの含有量が、コバルト/鉄で表して $3/97\sim 40/60$ 原子比の範囲にあるときに、最も効果が大きいことも明らかにした。

【0034】このような特定の希土類-鉄-ホウ素系磁性粉末を用いて、薄層領域の塗布型磁気記録媒体に適用すると、高保磁力と高飽和磁化とを同時に達成することができる。すなわち、上記の磁性粉末は、希土類元素の含有量を大幅に少なくし、また金属鉄または鉄合金を主に含有するため、これ固有の高い飽和磁化が得られ、特に金属鉄または鉄合金をコア一部分とし、これを鉄-コバルト合金としたときに最も高い飽和磁化が得られる。また、この金属鉄または合金鉄は形状異方性がないため、これ単独では保磁力が低くなるが、これに少量の希土類とホウ素を含有させると保磁力が大幅に増加する。特に金属鉄または鉄合金をコア一部分とし、このコア部分を包摂する外層部分を希土類-鉄-ホウ素化合物とすることにより、この化合物が高い保磁力を有することから、磁性粉末全体として高保磁力を示すものとなり、この場合に、上記化合物自体は飽和磁化は比較的低いが、金属鉄または鉄合金の高飽和磁化が維持されるため、結局、高飽和磁化と高保磁力とが同時に達成される。

【0035】このように、本発明に使用する上記特定の磁性粉末の磁気特性の起源は現状明確になっていないが、外層部に主体的に存在する希土類元素と遷移金属の化合物あるいは酸化物が大きな磁気異方性を発現し、磁性粉内部の金属鉄または鉄合金が大きい飽和磁化に寄与していると予想している。また表面層と内部が磁氣的に結合して、一体化としての磁気異方性が発現していると予想している。このように粒子内部と外部でその磁気特性に対する役割を分離させ、磁性粉として一体化したのは、本発明者らにより初めてなされたものであり、これは従来の常識を打ち破る画期的なものといえる。

【0036】また、本発明者らは、上記磁性粉末の粒子

サイズについて検討した結果、粒子サイズが5～200 nmであるときに、高密度磁気記録媒体用として、特に優れた磁気特性を発揮することを見い出した。従来の針状の磁性粉末では、高い保磁力を維持するには、粒子サイズが0.1 μm 程度までが限界であったが、本発明の上記磁性粉末は、主に結晶磁気異方性に保磁力の起源を有するため、粒子サイズが5 nmまでの極めて微粒子とすることができ、このような微粒子としても優れた磁気特性を発揮させることができる。特に好ましい粒子サイズとしては8 nm以上、より好ましくは10 nm以上である。

【0037】上記磁性粉末の粒子サイズが大きすぎると、磁性層中での磁性粉末の充填性が低下するとともに、磁性層を薄層化した場合に表面性を低下させ、さらに、磁気記録媒体とした際に粒子の大きさに起因する粒子ノイズが大きくなる。したがって、粒子サイズとしては200 nm以下とする必要があり、好ましくは100 nm以下、より好ましくは50 nm以下である。このように設定すると、極めて高い充填性が得られ、すぐれた飽和磁束密度を達成できる。

【0038】なお、本明細書において、磁性粉末の粒子サイズとは、透過型電子顕微鏡（TEM）にて倍率10万倍で撮影した写真の粒子サイズを実測して、500個の平均値により求められるものである。

【0039】本発明に使用する上記希土類-鉄-ホウ素系磁性粉末において、高飽和磁化に寄与する金属鉄または鉄合金のうち、鉄合金とする場合の合金種としては、Mn、Zn、Ni、Cu、Coなどの磁性遷移金属がある。その中でも、Co、Niが好ましく、特にCoが好ましい。コバルト鉄合金とすると、大きな飽和磁化が得られることは、既に述べたようにスレーターポーリング曲線からも明らかであるが、飽和磁化への寄与だけでなくは、コバルト鉄合金とすることにより、保磁力増加への寄与もあることは、本発明者らにより初めて見出されたものである。このように鉄と同時にコバルトも存在すると、大きな保磁力が得やすい理由は明らかではない。しかし例えば永久磁石材料として、サマリウム-コバルト（SmCo₅）がよく知られているが、本発明のような微粒子磁性体においては、希土類元素と鉄コバルト合金が共存すると、その表面効果により鉄だけの場合よりも大きな磁気異方性が発現するものと考えている。このコバルトの含有量としては、コバルト/鉄で表して、3/97～40/60原子比の範囲が好ましく、特に5/95から35/65原子比のときに、保磁力、飽和磁化共に最も大きい値が得られる。

【0040】また、本発明の磁性粉の希土類元素の含有量としては、遷移金属に対して0.2～20原子%、好ましくは0.5～15原子%、より好ましくは1.0～10原子%である。永久磁石材料では、希土類元素と鉄の他に、必須元素として硼素を含有させるが、本発明の

磁性粉末では、特に硼素は必要ではなく、添加する場合でも、遷移金属に対して数%以下と少なくすることが好ましい。希土類元素の含有量を上記値とすることにより、高性能磁気記録媒体用の磁性粉末として最適な80～400 kA/mの保磁力が得られる。

【0041】つぎに、上記磁性粉末の粒子形状について、磁性塗料の分散性や薄層磁性層を形成するための特性の観点より、説明する。

【0042】まず、従来の針状の磁性粉末では、ノイズ低減などの記録特性向上のために、粒子サイズを小さくしているが、その結果、必然的に比表面積が大きくなって、結合剤との相互作用が大きくなり、結合剤への分散時に均一な分散体を得ることが困難になり、また薄層塗布のために大量の有機溶剤で希釈すると磁性粉末の凝集が生じやすくなり、配向性や表面性が劣化する。このことから、塗布型磁気記録媒体として使用しうる磁性粉末の粒子サイズには限界がある。

【0043】これに対して、本発明に使用する上記磁性粉末は、粒子形状が粒状ないし楕円状であり、比表面積が最小となる球形に近い形状をとることが可能である。このため、従来の磁性粉末と比べて、結合剤との相互作用が小さく、磁性塗料の流動性が良好で、磁性粉末同士がたとえ凝集体を形成しても、分散が容易となり、磁性層を薄層塗布する場合にとくに適した磁性塗料を調製できるものであることがわかった。また、その結果として、粒子サイズを前記した5 nm程度としても十分に実用可能であることがわかった。

【0044】また、長手記録の本質的な課題である、記録および再生減磁による出力低下の影響を低減するには、磁性層の厚さを薄くすることが有効であるが、粒子サイズが0.1 μm 程度の針状の磁性粉末を使用する限り、磁性層の厚さにも限界が生じる。なぜなら、磁界配向により、針状粒子は、平均的に針状方向が媒体の面内方向に並行になるように並ぶが、この配向には分布があるため、針状方向が媒体面に垂直になるように分布した粒子も存在する。このような粒子が存在すると、針状の磁性粉末が磁性層表面から突き出て、媒体の表面性を損ない、ノイズを著しく増大させる原因となる。この問題は、磁性層の厚さが薄くなるほど顕著になるため、針状の磁性粉末を使用する限り、磁性層の厚さが0.3 μm 程度以下で表面の平滑な塗膜を作製することは難しいのが現状である。また、後述する磁性層の薄層化のために非磁性支持体と磁性層の間に下塗り層を設けた場合、下塗り層が湿潤状態の内に針状磁性粉末を分散した磁性層塗布液を下塗り層上に塗布する同時重層塗布方法では、磁性粉末が下塗り層に引きずられるため磁性層の界面で下塗り層へ針状磁性粉末が突出しやすくなり、さらに配向が乱れやすくなって所望の角型比が得られないとともに、磁性層表面の平滑性を低下させることとなることから、前記問題も、針状磁性粉末を用いた場合の薄層塗布

で高密度化を行う妨げの要因の1つとなっていると考えられる。

【0045】これに対して、本発明に使用する上記磁性粉末は、粒子サイズが小さいだけでなく、粒子形状が粒状ないし楕円状であって、球形に近い形状をとることも可能であるため、針状の磁性粉末のように磁性層の表面から粒子が突き出るような現象は生じず、また下塗り層を設けた場合、針状磁性粉末と比べ下塗り層に磁性粉末が突出することを低減でき、表面平滑性が極めて良好な磁性層を形成することができる。また、磁性層の厚さが薄くなると、磁性層からの磁束が小さくなり、その結果、出力が低下する問題を生じるが、本発明に使用する上記磁性粉末は、粒子形状が粒状ないし楕円状で、球形に近い形状をとることも可能なため、針状の磁性粉末に比べて、磁性粉末を磁性層中に高充填しやすく、その結果、高磁束密度が得られやすいという大きな利点をも有している。

【0046】さらに、飽和磁化についていえば、金属または合金磁性粉末は、一般に、粒子サイズが小さくなると比表面積が大きくなって、飽和磁化に寄与しない表面酸化層の割合が大きくなり、飽和磁化に寄与する磁性体部分が小さくなる。つまり、粒子サイズが小さくなるにしたがい、飽和磁化も小さくなる。この傾向は針状の磁性粉末においてとくに顕著であり、長軸長が $0.1\mu\text{m}$ 付近を境として急激に飽和磁化が小さくなる。このような飽和磁化の減少も、使用可能な粒子サイズの限界を決める要因のひとつとなっている。これに対して、本発明に使用する上記磁性粉末は、粒子形状が粒状ないし楕円状であるため、同一体積で比較した場合、比表面積は最小となり、微粒子であるにもかかわらず、高い飽和磁化を維持することが可能となるのである。

【0047】本発明において、上記磁性粉末の形状を、「粒状ないし楕円状」と表現しているのは、ほぼ粒状のものから楕円状のものまでのすべてを含み（つまり、ほぼ粒状から楕円状までの中間的な形状のものも含み）、その中に含まれるいずれの形状であってもよいことを意味する。つまり、従来の磁性粉末の形状である「針状」と区別するために、このような表現としたものである。上記形状の中でも、比表面積が最も小さい粒状乃至楕円状のものが好ましい。これら形状は、粒子サイズの場合と同様に、電子顕微鏡により観察できる。

【0048】以上のように、本発明に使用する上記磁性粉末は、飽和磁化、保磁力、粒子サイズ、粒子形状のすべてが薄層磁性層を得るのに本質的に適しており、これを使用して磁性層の平均厚さが $0.3\mu\text{m}$ 以下である磁気記録媒体を作製したときに、特に優れた記録再生特性が得られることを見出したものである。上記の磁性粉末の中でも、磁性層の平均厚さが $0.3\mu\text{m}$ 以下である磁気記録媒体において高記録密度領域での特性を向上するため、飽和磁化が $10\sim 25\text{mWb/g}$ であるものを

使用するのが好ましい。

【0049】なお、本明細書において、磁性粉末の保磁力および飽和磁化は、試料振動型磁力計を使用して、 25°C で印加磁界 1273.3kA/m で測定したときの基準試料による補正後の値を意味するものである。

【0050】本発明に使用する上記磁性粉末は、たとえば、以下の方法により、製造できる。まず、あらかじめ作製したマグネタイトあるいはコバルトフェライト粒子を水に分散させる。この分散液中に、ネオジムやサマリウム、イットリウムなどの希土類イオンを溶解させる。次にこの希土類イオンを水酸化物とするために必要なモル数のアルカリ水溶液を加えて希土類の水酸化物としてマグネタイトあるいはコバルトフェライト粒子の表面に被着させる。このとき、アルカリの添加量としては希土類イオンを水酸化物とするために必要モル数に調整することが重要である。アルカリ添加量が少ないと、添加した希土類イオンが水酸化物となって析出しにくくなり、マグネタイトあるいはコバルトフェライト粒子の表面に被着されにくくなる。一方アルカリ添加量が多すぎると、希土類イオンを水酸化物が成長する傾向にあり、その結果、マグネタイトあるいはコバルトフェライト粒子の表面に均一に被着しにくくなる。またこのように表面に形成される希土類酸化物あるいは化合物は、焼結防止剤としての寄与も有しているため、その粒子表面に均一に形成することは、極めて重要な技術となる。

【0051】この希土類イオンとマグネタイトあるいはコバルトフェライト粒子の混合物を水洗、ろ過後、乾燥して、加熱還元して粒子サイズが $5\sim 200\text{nm}$ の範囲にある粒状及至楕円状の磁性粒子で、保磁力が $80\sim 400\text{kA/m}$ 、飽和磁化が $10\sim 25\text{mWb/g}$ である磁性粉末を作製することができる。最終的に得られる磁性粉末の粒子サイズと形状は、ほとんど出発物質であるマグネタイトあるいはコバルトフェライト粒子の粒子サイズ、形状で決まる。

【0052】即ち本磁性粉末の製造法が他の磁性粉末の製造法と大きく異なるところは、磁性粉末の最も重要な特性である、粒子形状、飽和磁化、保磁力の3つの特性を、製造段階で分離して制御していることである。即ち粒子サイズと形状は、出発物質であるマグネタイトあるいはコバルトフェライト粒子の粒子サイズ、形状で制御し、飽和磁化は還元して金属あるいは合金にすることによる合金組成および還元後の酸化安定化処理の度合いで制御し、さらに保磁力は、磁性粉末に含有させる希土類元素量で制御する。

【0053】なおマグネタイトあるいはコバルトフェライトは、いずれも主要構成元素は、鉄あるいは鉄とコバルトであるが、これらの遷移金属元素以外に、 Mn 、 Zn 、 Ni 、 Cu などの遷移金属イオンを含有させることも可能である。またこれらの遷移金属元素は、マグネタイトあるいはコバルトフェライト粒子の段階で含有させ

ておくことが好ましい。

【0054】既述したように、上記希土類元素は、磁気異方性を発現させて保磁力を増大させる上で最も大きな効果を発揮するが、加熱還元時の粒子間の焼結を防止する効果も兼ね備えている。即ち希土類元素は、遷移金属元素と結合して酸化物あるいは化合物の状態で粒子の表面近傍に偏在して、粒子間焼結を防止していると考えている。この場合、磁性粉末全体中の希土類元素量は、遷移金属元素に対して0.2～20原子%であるのが望ましい。このように希土類元素は、磁気異方性を発現と焼結を防止を兼ねているが、さらにこの効果を強調するために、硼素を含有することが有効である。特に硼酸は水溶性であるために、マグネタイトあるいはコバルトフェライト粒子の水分散液中に添加できるため好ましい。

【0055】上記の製造方法は、コア一部分が主に金属鉄または上記遷移金属との鉄合金で、希土類元素は磁性粉末の外層部分に主体的に存在している構造の磁性粉末を得るのに適しているが、希土類元素を磁性粉末中に均一に含有させてもある程度の保磁力と飽和磁化を得ることはできる。この場合においても、磁性粉末全体中の希土類元素の含有量は、遷移金属元素に対して0.2～20原子%であるのが望ましい。

【0056】本発明の磁気記録媒体において、磁性層は、上記の磁性粉末を使用するとともに、この磁性粉末と結合剤とさらに通常は研磨剤、分散剤や潤滑剤などの添加剤、カーボンブラックなどを加えて、これらを有機溶剤中に分散混合してなる磁性塗料を調製し、この磁性塗料を非磁性支持体上、あるいは後述する下塗り層を介して塗布し乾燥することにより、形成される。

【0057】磁性層に使用する結合剤には、塩化ビニル樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂、塩化ビニルービニルアルコール共重合樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニルー無水マレイン酸共重合樹脂、塩化ビニルー水酸基含有アルキルアクリレート共重合樹脂、ニトロセルロースなどの中から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂との組み合わせが挙げられる。その中でも、塩化ビニルー水酸基含有アルキルアクリレート共重合樹脂とポリウレタン樹脂とを併用するのが好ましい。ポリウレタン樹脂には、ポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタンなどがある。

【0058】これらの結合剤は、磁性粉末の分散性を向上し、充填性を上げるために、官能基を有するものが好ましい。官能基としては、 COOM 、 SO_3M 、 OSO_3M 、 $\text{P}=\text{O}(\text{OM})_3$ 、 $\text{O}-\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ (M は水素原子、アルカリ金属またはアミン)、 OH 、 NR_2 、 N^+R_3 (R は水素または炭化水素基)、エポキシ基などが挙げられる。2種以上の樹脂を併用する場合は、官能基を一致させるのが好ましい。

【0059】これらの結合剤の使用量としては、磁性粉末100重量部に対して、通常5～50重量部、好ましくは10～35重量部の割合とするのがよい。とくに、結合剤として塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5～30重量部、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2～20重量部の割合とするのがよく、これらの樹脂を上記の使用割合で組み合わせて用いるのが最も好ましい。

【0060】これらの結合剤とともに、結合剤に含まれる官能基などと結合させて架橋する熱硬化性の架橋剤を併用するのが望ましい。この架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどや、これらのイソシアネート類とトリメチロールプロパンなどの水酸基を複数個有するものとの反応生成物、上記イソシアネート類の縮合生成物などの各種のポリイソシアネートが好ましい。これらの架橋剤は、結合剤100重量部に対して、通常15～70重量部の割合で用いられる。

【0061】磁性層の強度を向上するため、高硬度の研磨剤を使用するのが好ましい。この研磨剤には、 α 化率90%以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、コランダム、人造ダイヤモンド、窒化珪素、炭化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素など、モース硬度6以上の材料が単独でまたは組み合わせて使用される。また、これらの研磨剤どうしの複合体（たとえば、ある研磨剤を他の研磨剤で表面処理したものなど）を使用してもよい。これらの中でも、とくにアルミナ粒子を用いるのが好ましく、市販品には、住友化学社製の「AKP-10」、「AKP-12」、「AKP-15」、「AKP-30」、「AKP-50」、「HIT-82」、「HIT-60」、上村工業社製の「UB40B」などがある。

【0062】これらの研磨剤の粒子サイズは、0.01～1 μm であるのが好ましい。必要により、粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせ使用したり、単独の研磨剤でも粒子サイズ分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。これらの研磨剤の形状は、針状、球状、サイコロ状のいずれでもよいが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高いので、好ましい。これらの研磨剤の使用量は、電磁変換特性とヘッド汚れの観点から、磁性粉末100重量部に対して、通常6～20重量部、好ましくは8～15重量部とするのがよい。

【0063】アルミナ粉末をはじめとする研磨剤の添加方法としては、磁性粉末や結合剤を含む磁性塗料を調製する際に、ニーダなどの混練工程や予備攪拌工程において、アルミナ粉末などの研磨剤を直接添加する方法、磁性塗料とは別にあらかじめアルミナ粉末などの研磨剤の分散液を調製しておき、この分散液を磁性塗料に別途添加する方法が挙げられる。生産性の点からいえば、別工程を設ける必要のない前者の方を採用するのがとくに好

ましい。

【0064】磁性層の添加剤のひとつとして、分散剤が好ましく用いられる。分散剤には、アルキレンオキシド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキシド付加体などのノニオン系界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類などのカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、燐酸、硫酸エステル基、燐酸エステル基などの酸性基を含むアニオン系界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類、アルキルベタイン型などの両性界面活性剤が用いられる。

【0065】その他の分散剤として、Ti系分散剤やP系分散剤なども使用できる。Ti系分散剤としては、味の素社製の「プレナクトKR-38S」、「同KR-TTS」、「同KR-46B」、「同KR-55」、「同KR-41B」、「同KR-138S」、「同KR-238S」、「同KR-44」、「同KR-9SA」などのチタネート系カップリング剤が挙げられる。また、P系分散剤としては、リン酸モノメチル、リン酸ジメチル、リン酸モノエチル、リン酸ジエチルなどのアルキルリン酸エステル類や、フェニルホスホン酸などの芳香族リン酸類などがあり、市販品として、東方化学社製の「GARFAC RS410」、城北化学工業社製の「JP-502」、「JP-508」などが挙げられる。

【0066】磁性層の添加剤のもうひとつとして、潤滑剤が好ましく用いられる。この潤滑剤には、従来公知の脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪酸金属塩、炭化水素などを単独でまたは2種以上混合して使用できる。これらの中でも、炭素数10以上、好ましくは12～24の脂肪酸を使用するのが好ましい。このような脂肪酸は、一部が磁性粉末に吸着して、磁性粉末の分散性を助けるとともに、初期磨耗において媒体-ヘッド間の接触を和らげ、摩擦係数を低下させてヘッド汚れの低減に寄与する。このような脂肪酸としては、直鎖、分岐、不飽和、飽和のいずれの構造でもよいが、潤滑性能にすぐれる直鎖系が好ましい。このような脂肪酸としては、たとえば、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、イソステアリン酸などが挙げられる。

【0067】上記添加剤の使用量としては、分散剤では、磁性粉末100重量部に対して、0.5～5重量部とするのが好ましく、1～4重量部とするのがより好ましい。また、脂肪酸などの潤滑剤では、磁性粉末100重量部に対して、0.2～10重量部とするのが好ましく、0.5～5重量部とするのがより好ましい。

【0068】磁性層の摩擦係数の低下、帯電防止のために、カーボンブラックを使用するのが好ましい。このよ

うなカーボンブラックとしては、ゴム用フアーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラックなどが挙げられる。これらのカーボンブラックは、比表面積が5～500m²/g、DBP吸油量が10～400ml/100g、粒子径が5～300nm、pHが2～10、含水率が0.1～10重量%、タップ密度が0.1～1g/ccであるものがよい。市販品としては、コロンビアン・カーボン社製の「SEVACARB・MTCI」、カンカーブ社製の「Thermax Powder N-991」などを挙げることができる。これらのカーボンブラックの使用量としては、磁性粉末に対して、通常3重量%以下の割合とするのがよい。

【0069】磁性層の形成にあたり、磁性塗料や潤滑剤溶液などの調製に用いられる有機溶剤としては、従来から使用されている有機溶剤をすべて使用することができる。たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル系溶剤、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの炭酸エステル系溶剤、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール系溶剤のほか、ヘキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

【0070】本発明の磁気記録媒体の製造において、磁性層と後述する下塗り層の形成に際しては、従来から公知の塗料製造工程を使用でき、とくにニードなどによる混練工程や一次分散工程を併用するのが好ましい。一次分散工程では、サンドミルを使用することにより、磁性粉末の分散性の改善とともに、表面性状を制御できるので、望ましい。

【0071】前記一次分散工程では、分散媒体として高硬度のジルコニア系ビーズを用いることが好ましく、このような分散メディアとしてのジルコニアビーズは、常温等方圧成形(CIP法)、高温等方圧成形(HIP法)により得られるものを用いることが好ましく、特に理論密度に近い場合、サンドミル等で強分散を行ってもビーズが割れにくく、摩耗が均一に起こるHIP法によるジルコニアビーズを用いることが望ましい。このようなジルコニアビーズの具体例としては、東レ社製のトレセラム、日本化学陶業社製ジルコニアボールを挙げることができる。また、分散時間としては、塗料の滞留時間で30～100分の範囲で適宜調整することが好ましい。

【0072】このようにして形成される、磁性粉末、結合剤およびその他の上記各成分を含有する磁性層の磁気特性としては、磁気記録媒体の保磁力が80～400kA/m、特に95～320kA/mであり、また、飽和磁束密度が0.1～0.5T、特に0.2～0.4Tであるのが望ましい。ここで、上記の磁気特性は、磁性粉末の場合と同様に、試料振動形磁束計を使用して、25

℃、外部磁場 1273.3 kA/mでの測定値をいい、直径 8mmで磁性層面 20面を有する試料を貼りあわせたものを測定したときの更生後の値である。

【0073】既述したように、本発明に使用する磁性粉末では、磁気記録媒体としたときに、針状の磁性粉末ほど大きな飽和磁化が必要でない。磁気記録媒体に信号を記録したとき、媒体内での磁化反転領域は出力に寄与しないため、この領域はできる限り狭くするのが好ましい。しかるに、保磁力の起源が形状磁気異方性に基づく従来の針状の磁性粉末では、飽和磁化が大きくなるほど磁性粉末間の磁氣的相互作用も大きくなり、急激な磁化反転を行うと、大きな静磁エネルギーが蓄積されるため、磁化反転を徐々に行う必要があり、その結果、出力に寄与しない磁化反転領域幅が広がる。これに対し、本発明に使用する磁性粉末では、保磁力の起源が結晶磁気異方性に基づいており、磁性粉末間の磁氣的相互作用が小さく、その結果、急激な磁化反転が起こるため、磁化反転領域が狭くなり、比較的低い飽和磁化でも大きな出力が得られる。

【0074】上記した本発明の磁気記録媒体は、磁性層の平均厚さとして長手記録の本質的な課題であった減磁による出力低下の問題を解決するため、0.3 μm以下の薄層とした場合に特にその特性が顕著に発揮される。なお、前記磁性層の厚さは、使用する記録波長との関係で決められるものであり、最短記録波長が 1.0 μm以下のシステムに適用する場合に本発明の効果がとくに顕著に発揮される。たとえば、DLT-4のような 0.6 μmの最短記録波長が使用されるシステムでは、磁性層の平均厚さは 0.2 μm程度とするのが好ましく、DDS3のような 0.33 μmの最短記録波長が使用されるシステムでは、0.1 μm程度とするのが好ましい。このように超薄層の磁性層厚さとする必要とされるシステムに対し、本発明を適用するのが好ましい。

【0075】また、前記磁気記録媒体の異方性磁界分布としては、長手配向の磁気記録媒体では 0.6 以下とすることが好ましい。前記長手配向における異方性磁界分布を 0.6 以下とすることにより、本発明の微粒子の磁性粉末の分散性、配向性が向上でき、同じ保磁力であっても、短波長での出力が向上し、エラーレートを改善することができる。また異方性磁界分布は磁性粉末の配向性に依存するため、通常磁性粉末の配向性が向上するほど異方性磁界分布の値も小さくなるが、本発明の磁性粉末は、従来の針状の磁性粉末に比べて粒子サイズ分布が良好なため、ランダム配向においても、良好な異方性磁界分布を示す特徴がある。

【0076】また、本発明の磁気記録媒体を最短記録波長が 1.0 μm以下の高密度記録システムに利用する場合、高出力化を図るためには、光干渉式三次元表面粗さで P-V 値が 50 nm以下とすることが好ましく、40 nm以下とすることがより好ましい。すなわち、従来の

針状磁性粉末では薄層化のために下塗り層を設けた重層構成の磁気記録媒体とした場合、非磁性支持体に直接磁性層を塗設するのと比較して、下塗り層に磁性粉末が突出しやすくなり、それによって磁性粉末が磁性層表面に並行に配向せず、表面性を低下させやすい。しかるに、本発明では磁性粉末の形状が粒状乃至楕円状であるため、配向時の表面性の劣化をもたらすことがなく、また本発明の磁性粉末は平均粒子径が 5~200 nmと極めて微粒子にも拘わらず、磁性粉末の凝集が生じにくいため、優れた分散性を有する結果、磁性層面の平滑性を向上することができ、前記高保磁力の特性と相俟って最短記録波長が 1.0 μm以下であっても高出力を達成することができる。本発明の表面粗さとは非接触表面粗度測定装置 TPO-3D (WYKO社製) に対物ヘッド

(40倍) をセットし、測定波長 648.9 nm、測定面積 250 μm×250 μmで傾き、湾曲、円筒補正を加えて、測定回数 4 回の平均値から各測定点の表面粗さ (P-V) を測定し、測定点 10 点の平均値から求めたものである。

【0077】また、ヘリカルスキャン方式においては、磁気記録媒体がシリンダーに巻き付いて磁気ヘッドと接触する必要があるため、ヘッドコンタクトを向上するためには磁気記録媒体の長手方向と幅方向の強度を最適化する必要がある。特に最近ではヘリカルスキャン方式でも磁気ヘッドの先端形状を鋭角にし、磁性層面への押し込み量を大きくするとともに、磁気テープと磁気ヘッドとの相対速度が極めて高速となるように設計されていることから、ヘッドコンタクトの悪化により、エンベロープの劣化を招くこととなる。かかる観点から、本発明の磁気記録媒体において、磁気ヘッドとのヘッドコンタクトを改善するため、幅方向のヤング率 (Y_{TD}) の長手方向のヤング率 (Y_{MD}) に対する比 (Y_{TD}/Y_{MD}) を 1.0~1.7 とすることが好ましいことを見出した。従来の磁性粉末はその形状が針状であることから、塗布時における機械配向によって、長軸方向が磁性層面内に並行になるように配向するとともに、高い角型比を得るために長手方向に磁界配向させるため、さらに磁性粉末が長手方向に長軸方向が揃った形態となる。従って、磁性層の強度としては、必然的に長手方向が幅方向に比較して高くならざるを得ず、等方的であることが望まれる磁気ヘッドとのヘッドコンタクトとを劣化させることとなる。これに対し、本発明の磁気記録媒体は、磁性粉末として粒状乃至楕円状の磁性粉末を使用しているため、針状の磁性粉末と比べ塗布時における機械配向されることがほとんどなく、また磁界配向においても、磁性粉末が磁性層面内に並行となるような配向形態をとることもない。この結果、幅方向の強度を高くすることが可能となり、好ましくは前記比を 1.2~1.6 とするのがよい。なお、前記各ヤング率は 25℃60%RHにおける 0.3%伸びでの値を意味するものである。

【0078】また、本発明においては、磁性層を薄層化する場合、磁性粉末の粒子形状によるすぐれた表面平滑性をより良く発揮させるため、非磁性支持体と磁性層の間に少なくとも1層の下塗り層を設けるとより好ましい特性が得られる。すなわち、本発明に使用する前記特定の磁性粉末によると、磁性塗料の流動性に優れて、塗布時のレベリングが向上し、磁性層のすぐれた表面平滑性が得られるが、その際、下塗り層を設けることにより、非磁性支持体上に直接塗布するよりも、塗布特性が近似した下塗り層上に塗布する方が上記レベリングがより向上し、非磁性支持体の表面性による影響も抑制できる。

【0079】下塗り層の構成成分には、無機粉末、結合剤、潤滑剤、カーボンブラックなどがある。無機粉末には、非磁性粉、磁性粉のいずれも使用できる。非磁性粉としては、 α -化率90%以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 α -酸化鉄、 TiO_2 （ルチル、アナターゼ）、 TiO_x 、酸化セリウム、酸化スズ、酸化タングステン、 ZnO 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイト、酸化マグネシウム、窒化硼素、二硫化モリブデン、酸化銅、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 BaCO_3 、 SrCO_3 、 BaSO_4 、炭化珪素、炭化チタンなどが単独でまたは組み合わせて使用される。磁性粉としては、 γ - Fe_2O_3 、 $\text{Co-}\gamma$ - Fe_2O_3 、Fe合金、 CrO_2 、Baフェライトなどの磁性粉が用いられる。

【0080】これらの無機粉末は、球状、針状、板状のいずれの形状であってもよい。無機粉末の粒子サイズは、あまりに大きすぎると、下塗り層の表面性が低下し、磁性層の表面性に影響を与えるため、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。また、あまりに小さすぎると、下塗り層の無機粉末の充填性が上がり、潤滑剤を保持できる空孔が減少するとともに、クッション効果も低下するため、 $0.05\mu\text{m}$ 以上であるのが好ましい。無機粉末の使用量は、上記粒子サイズと同様の理由から、下塗り層全体の60～90重量%、とくに70～80重量%であるのが好ましい。

【0081】下塗りに使用する結合剤には、磁性層を形成する前記の結合剤と同様の樹脂が用いられ、好ましくは磁性層の結合剤と同種の樹脂を用いるのがよい。とくに塩化ビニル系樹脂とポリウレタン樹脂との併用系で一致させると、下塗り層と磁性層との弾性が近くなり、磁気ヘッドからの荷重を良好に分散させることができる。また、下塗り層の結合剤は、磁性層の結合剤と同種の官能基を有しているのが望ましい。とくに塩化ビニル系樹脂とポリウレタン樹脂との併用系において、下塗り層と磁性層とで官能基を一致させると、両層の接着性が向上するとともに、下塗り層から磁性層への潤滑剤の浸出が円滑となるため、好ましい。

【0082】下塗り層の結合剤の使用量は、無機粉末100重量部に対して、20～45重量部、とくに25～

40重量部であるのが好ましい。なお、下塗り層の強度を上げるために、磁性層の場合と同様に、上記の結合剤とともに、結合剤中に含まれる官能基などと結合させて架橋する熱硬化性の架橋剤を併用するのも望ましい。架橋剤の使用量としては、上記の結合剤100重量部に対して、通常15～70重量部とするのが好ましい。

【0083】下塗り層に使用する潤滑剤としては、磁性層と同様の潤滑剤を使用できるが、脂肪酸は脂肪酸エステルよりも上層への浸出性に劣るため、脂肪酸エステルを単独でまたは脂肪酸エステルの添加比率を大きくして使用するのが望ましい。下塗り層の潤滑剤の添加量は、無機粉末100重量部に対し、通常4～18重量部、好ましくは5～16重量部、より好ましくは6～14重量部とするのがよい。下塗り層への脂肪酸と脂肪酸エステルの添加比率は、重量比で0/100～40/60、とくに0/100～30/70であるのが好ましい。潤滑剤を下塗り層に含ませるには、下塗り層用塗料のニードなどによる混合の際に一緒に添加するか、上記混合の前または後に添加するか、あるいはあらかじめ形成された下塗り層の表面に潤滑剤溶液などを塗布または噴霧すればよい。

【0084】下塗り層に使用するカーボンブラックとしては、粒子サイズ $0.01\sim0.03\mu\text{m}$ のカーボンブラックと、粒子サイズ $0.05\sim0.3\mu\text{m}$ のカーボンブラックとを併用するのが好ましい。前者のカーボンブラックは、磁性層の場合と同様に潤滑剤を保持する空孔を確保するためのものであり、また後者のカーボンブラックは、下塗り層の塗膜強度の向上とクッション効果の両立をはかるためのものである。下塗り層へのカーボンブラックの添加量は、両者のカーボンブラックを合わせて、無機粉末100重量部に対して、通常5～70重量部、とくに15～40重量部とするのが好ましい。

【0085】粒子サイズ $0.01\sim0.03\mu\text{m}$ のカーボンブラックとしては、Cabot社製の「BLACK PEARLS 800」、「Mogul-L」、「VULCAN XC-72」、「Regal 660R」、コロニアン・カーボン社製の「Raven 1255」、「Conductex SC」などがある。また、粒子サイズ $0.05\sim0.3\mu\text{m}$ のカーボンブラックとしては、Cabot社製の「BLACK PEARLS 130」、「Monarch 120」、コロニアン・カーボン社製の「Raven 450」、「Raven 410」、カンカーブ社製の「Termax Powder-N-991」などがある。

【0086】下塗り層の形成にあたり、下塗り層用塗料や潤滑剤溶液の調製用溶剤として、磁性層の場合と同様の芳香族系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤や、ヘキサン、テトラヒドロフランなどの有機溶剤が用いられる。また下塗り層の平均厚さは、 $0.5\sim10\mu\text{m}$ とするのが好ましく、 $1\sim5\mu\text{m}$ とす

るのがより好ましい。下塗り層の平均厚さは、磁性層の平均厚さに対し、1.7～200倍であるのが好ましく、2～50倍であるのがより好ましい。

【0087】なお、本明細書において、磁性層および下塗り層の平均厚さは、いずれも、磁気記録媒体をマイクロームで切断し、厚さ方向の断面を透過型電子顕微鏡により倍率50,000倍で観察した断面写真を1cm間隔で10点測定したときの5箇所の測定点の平均値から、求められるものである。

【0088】本発明において、非磁性支持体としては、従来から使用されている磁気記録媒体用の非磁性支持体をいずれも使用できる。具体的には、ポリエチレンテフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、アラミド、芳香族ポリアミドなどのポリアミド類からなる、厚さが通常2～100 μ mのプラスチックフィルムが用いられる。前記非磁性支持体の中でも、高密度記録のために全厚を薄くする場合、磁気ヘッドとのヘッドコンタクトを良好にするためにも、幅方向の0.3%伸びのヤング率が5.0 \times 10⁹N/m²以上、好ましくは6.0 \times 10⁹N/m²以上22.0 \times 10⁹N/m²以下の幅方向の強度を高くしたポリエステル系フィルムあるいはポリアミド系フィルムを用いることが望ましい。非磁性支持体の表面粗さは、磁性層とは反対側の面に後述するバックコート層を設ける場合、両面側で表面性の異なるものを用いるのが好ましい。このような表面性の相違により、磁性層のP-Vが制御しやすくなる。

【0089】非磁性支持体には、下塗り層との接着性を向上するため、樹脂層を設けることもできる。この樹脂層としては、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂などが挙げられる。これら樹脂の中でも、COOM、SO₃M、OSO₃M、P=O(OM)₃、O-P=O(OM)₂(Mは水素原子、アルカリ金属またはアミン)の官能基を有する樹脂は、非磁性支持体との接着性が良好であるとともに、下塗り層との接着性も向上できるので、とくに好ましい。また、このような樹脂層は、ブロッキング防止のため、シリカなどの無機粉末を有する樹脂層としてもよい。このような樹脂層の厚さとしては、通常0.1 μ m以下とするのがよく、とくに好ましくは0.01～0.08 μ mであるのがよい。

【0090】使用環境、とくに高温環境下の試験において発生する非磁性支持体の収縮の異方性が大きいと追従性が低下し、トラッキングエラーが生じやすい。このため、非磁性支持体としては、105℃、30分での熱収縮率、つまり105℃で30分熱処理し放冷したのちの熱収縮が、縦方向で1.5%以下、横方向で1.0%以下であるのが好ましい。上記の熱収縮率とは、非磁性支持体の幅10mm、長さ300mmの試験片6本をMD/T

Dより各々採取し、105℃の熱風中で30分熱処理し冷却したのちの長さを測定し、[(元の長さ-収縮後の長さ)/元の長さ] \times 100(%)の平均値として、求められるものである。

【0091】本発明において、上記の非磁性支持体上に下塗り層および磁性層を形成するための塗布工程では、グラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布などの従来から公知の塗布方法が用いられる。その際、下塗り層および磁性層の塗布方法は、非磁性支持体上に下塗り層を塗布乾燥したのちに磁性層を塗布する、逐次重層塗布方法か、下塗り層と磁性層とを同時に塗布する、同時重層塗布方法かのいずれを採用してもよい。塗布時における薄層磁性層のレベリングを考えると、下塗り層が湿潤状態のうちに磁性層を塗布する、同時重層塗布方式を採用するのがとくに好ましい。特に、従来の針状の磁性粉末では下塗り層が湿潤状態のうちに磁性層を塗布する、同時重層塗布方式においては、磁性層との界面で乱れが生じ、磁性粉末が下塗り層に突出しやすくなるという問題が生ずるため、磁性層の表面性を低下させやすいことから、かかる塗布方式においても本発明が特に有効である。

【0092】このような塗布方式には、特開昭48-22605号公報、特開昭48-98803号公報、特開昭48-99233号公報、特開昭61-139929号公報などに開示されている、下塗り層用塗料をグラビア塗布、ロール塗布などにより塗布し、この下塗り層上にバックロールを有する形態でエクストルージョン型塗布ヘッドを用いて磁性塗料を塗布する方法、下塗り層用塗料を塗布したのち、バックアップロールで非磁性支持体を支持した状態で、その間に磁性塗料を塗出する、エクストルージョン型塗布ヘッドを押し付け塗布する方法、さらには下塗り層用塗料と磁性塗料を塗出する2以上のスリットを有する一体型のエクストルージョン型塗布ヘッドで塗布する方法などが挙げられる。

【0093】本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体の磁性層とは反対側の面にバックコート層を設けてもよい。バックコート層には、導電性のカーボンブラックのほか、摩擦係数の低減や機械的強度を高める目的で、研磨剤として一般に用いられている α -Fe₂O₃、Fe₃O₄、TiO₂、グラファイト、CaO、SiO₂、Cr₂O₃、 α -Al₂O₃、SiC、CaCO₃、BaSO₄、ZnO、MgO、窒化ホウ素、TiC、ZnS、MgCO₃、SnO₂などの無機非磁性粉末を含ませることができる。また、バックコート層には、必要により、高級脂肪酸、脂肪酸エステル類、シリコンオイル類などの潤滑剤、界面活性剤などの分散剤、その他の各種添加剤を含ませることができる。

【0094】バックコート層の結合剤には、磁性層の結合剤と同様のものを使用できるが、その中でも、摩擦係数を低減し、走行性を向上させるため、セルロース系樹

脂とポリウレタン樹脂を併用するのが好ましい。これらの結合剤の使用量は、カーボンブラックや無機非磁性粉末100重量部に対し、通常15～200重量部程度とするのが好ましい。これらの結合剤を硬化させるために、ポリイソシアネート化合物などの架橋剤を併用してもよい。また、このようなバックコート層の平均厚さとしては、カレンダー加工後で0.3～1.0 μ m程度とするのが好ましい。バックコート層が厚すぎると磁気記録媒体全体の厚さが厚くなり、薄すぎると非磁性支持体の表面性の影響でバックコート層の表面性が低下し、バックコート層の表面が磁性層に転写されて、電磁変換特性などが悪化しやすい。

【0095】本発明の磁気記録媒体の製造においては、塗布乾燥後、プラスチックロールや金属ロールを使用したカレンダーによる表面処理を行うのが望ましい。カレンダー処理を行うことにより、磁性層表面のP-Vを調整できるとともに、磁性粉末の充填度を上げて、残留磁束密度を向上させることができる。処理温度は、通常60℃以上、とくに80℃以上200℃以下であるのがよい。線圧力は、通常115kN/m以上、とくに150kN/m以上400kN/m以下で、速度は20～700m/分であるのがよい。とくに、80℃以上の処理温度で190kN/m以上の線圧としたときに、上記の効果をより一層高めることができる。

【0096】また、本発明の磁気記録媒体の製造においては、上記のカレンダー処理後にエージングするのが好ましい。エージングすることにより、塗膜硬化が進み、塗膜強度を向上させることができる。エージングの温度は、あまりに高すぎると磁気シートの巻き締まりが顕著となり、バックコート層の表面粗さが転写し、磁性層の表面性を劣化させるおそれがあるため、70℃以下で行うのが望ましい。また、調湿のため、5～60%RHの環境で行うのが好ましい。

【0097】さらに、ドロップアウトの要因となる磁性層表面の塵埃成分を除去するため、またあらかじめ磁性層表面の脆弱部分を取り除くため、さらに磁性層の表面性を調整するため、磁性層の塗布乾燥後、研磨処理するのが好ましい。研磨処理としては、ブレード処理や研磨ホイールによる処理があるが、生産性の点より、研磨ホイールによる処理が好ましい。研磨ホイールによる処理については、特開昭62-150519号公報、特開昭62-172532号公報、特開平2-23521号公報などに記載されている。ホイールの研磨部分に用いる材質としては、セラミック、超鋼、サファイア、ダイヤモンドなどが挙げられる。また、研磨ホイールを使用する場合、ホイールの周速としては、テープ走行速度(50～300m/分)に対して±200%の範囲とするのが好ましく、またホイールへの巻付け角としては、10～80°とするのが好ましい。

【0098】

【実施例】以下、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。なお、以下において、部とあるのは重量部を意味するものとする。

【0099】<磁性粉末の作製>

<<実施例1～22、比較例1～4>>

《実施例1》0.419モルの硝酸コバルト六水塩と0.974モルの硝酸鉄(III)九水塩を1500gの水に溶解した。次に、3.76モルの水酸化ナトリウムを1500gの水に溶解した。この鉄とコバルト塩の水溶液に水酸化ナトリウムの水溶液を添加し、20分間攪拌し、鉄とコバルトの共沈澱物を生成させた。

【0100】この共沈澱物をオートクレーブに入れ、220℃で4時間加熱した。水熱処理の終わった沈澱物を水洗し、粒子サイズ15nmの粒状乃至楕円状のコバルトフェライト粒子を得た。

【0101】次に、上記の微粒子コバルトフェライト10gを200gの水に懸濁した。この懸濁液に、0.00726モルの硝酸サマリウム六水塩を添加して溶解し、20分間攪拌した。さらに、0.02178モルの水酸化ナトリウムを10gの水に溶解した水溶液を添加し20分間攪拌した。

【0102】この懸濁液を90℃で1時間加熱した後、水洗、ろ過し、ろ過物をバットに広げて、60℃で6時間乾燥させて水分を除去した。

【0103】得られた酸化物を乳鉢で解砕した後、管状電気炉に入れ、水素気流中500℃で1時間加熱還元した。次に水素ガスを流した状態で、室温まで冷却した後、酸素を1000ppm含有し、残部が窒素である混合ガスに切り換えた。次に温度を100℃まで昇温して、窒素/酸素混合ガス気流中、6時間安定化処理を行ったのち、冷却後空気中に取り出した。

【0104】このサマリウム含有鉄-コバルト磁性粉末中の遷移金属元素(鉄とコバルト)に対するサマリウムの含有量、およびコバルト/鉄で表した鉄とコバルトの含有量比を蛍光X線により測定したところ、それぞれ5.6原子%および29/71原子比であった。また前記磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子サイズが15nmの粒状乃至楕円状の粒子であった。さらに、16kOeの磁界を印加して測定した飽和磁化は21.6 μ Wb/g、保磁力は125.7kA/mであった。

【0105】《実施例2》実施例1において、コバルトフェライト粒子合成時の水熱処理条件を180℃、4時間に変えることにより、粒子サイズ10nmのコバルトフェライト粒子を作製して、これを原料に用いた以外は、実施例1と同様にしてサマリウムを含有する鉄-コバルト磁性粉末を作製した。この磁性粉末の、遷移金属元素(鉄とコバルト)に対するサマリウムの含有量、およびコバルト/鉄で表した鉄とコバルトの含有量比を蛍光X線により測定したところ、それぞれ5.7原子%

および 30/70 原子比であった。また前記磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子サイズが 10 nm の粒状乃至楕円状の粒子であった。さらに、16 kOe の磁界を印加して測定した飽和磁化は $20.6 \mu\text{Wb/g}$ 、保磁力は 136.1 kA/m であった。

【0106】《実施例 3》実施例 1 において、コバルトフェライト粒子合成時の水熱処理条件を、 260°C 、4 時間に変えることにより、粒子サイズ 20 nm のコバルトフェライト粒子を作製して、これを原料に用いた以外は、実施例 1 と同様にしてサマリウム含有鉄-コバルト磁性粉末を作製した。

【0107】この磁性粉末の、遷移金属元素（鉄とコバルト）に対するサマリウムの含有量、およびコバルト/鉄で表した鉄とコバルトの含有量比を蛍光 X 線により測定したところ、それぞれ 5.4 原子% および 29/71 原子比であった。また前記磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子サイズが 20 nm の粒状乃至楕円状の粒子であった。さらに、16 kOe の磁界を印加して測定した飽和磁化は $21.9 \mu\text{Wb/g}$ 、保磁力は 123.3 kA/m であった。

【0108】《実施例 4》実施例 1 で合成したコバルトフェライト粒子 10 g を 200 g の水に懸濁した。この懸濁液に、0.0118 モルの硝酸サマリウム六水塩を添加して溶解し、20 分間攪拌した。さらに、0.0354 モルの水酸化ナトリウムを 10 g の水に溶解した水溶液を添加し 20 分間攪拌した。

【0109】それ以外は、実施例 1 と同様にして、サマリウム含有鉄-コバルト磁性粉末を作製した。

【0110】この磁性粉末の、遷移金属元素（鉄とコバルト）に対するサマリウムの含有量、およびコバルト/鉄で表した鉄とコバルトの含有量比を蛍光 X 線により測定したところ、それぞれ 9.4 原子% および 28/72 原子比であった。また前記磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子サイズが 15 nm の粒状乃至楕円状の粒子であった。さらに、16 kOe の磁界を印加して測定した飽和磁化は $20.3 \mu\text{Wb/g}$ 、保磁力は 138.5 kA/m であった。

【0111】《実施例 5》実施例 1 で合成したコバルトフェライト粒子 10 g を 200 g の水に懸濁した。この懸濁液に、0.00726 モルの硝酸ネオジウム六水塩を添加して溶解し、20 分間攪拌した。さらに、0.02178 モルの水酸化ナトリウムを 10 g の水に溶解した水溶液を添加し 20 分間攪拌した。

【0112】それ以外は、実施例 1 と同様にして、ネオジウム含有鉄-コバルト磁性粉末を作製した。

【0113】この磁性粉末の、遷移金属元素（鉄とコバルト）に対するネオジウムの含有量、およびコバルト/鉄で表した鉄とコバルトの含有量比を蛍光 X 線により測定したところ、それぞれ 5.5 原子% および 29/71 原子比であった。また前記磁性粉末を透過型電子顕微

鏡で観察したところ、粒子サイズが 15 nm の粒状乃至楕円状の粒子であった。さらに、16 kOe の磁界を印加して測定した飽和磁化は $21.5 \mu\text{Wb/g}$ 、保磁力は 124.1 kA/m であった。

【0114】《実施例 6》実施例 1 で合成したコバルトフェライト粒子 10 g を 200 g の水に懸濁した。この懸濁液に、0.00726 モルの硝酸イットリウム六水塩を添加して溶解し、20 分間攪拌した。さらに、0.02178 モルの水酸化ナトリウムを 10 g の水に溶解した水溶液を添加し 20 分間攪拌した。

【0115】それ以外は、実施例 1 と同様にして、イットリウム含有鉄-コバルト磁性粉末を作製した。

【0116】この磁性粉末の、遷移金属元素（鉄とコバルト）に対するイットリウムの含有量、およびコバルト/鉄で表した鉄とコバルトの含有量比を蛍光 X 線により測定したところ、それぞれ 5.6 原子% および 28/72 原子比であった。また前記磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子サイズが 15 nm の粒状乃至楕円状の粒子であった。さらに、16 kOe の磁界を印加して測定した飽和磁化は $21.9 \mu\text{Wb/g}$ 、保磁力は 120.2 kA/m であった。

【0117】《実施例 7》実施例 1 で合成したコバルトフェライト粒子 10 g を 200 g の水に懸濁した。実施例 1 における硝酸サマリウム六水塩 0.00726 モルを変えて、硝酸サマリウム六水塩を 0.00508 モル、硝酸イットリウム六水塩を 0.00218 モルとした以外は実施例 1 と同様にして、サマリウム-イットリウム含有鉄-コバルト磁性粉末を作製した。

【0118】この磁性粉末の、遷移金属元素（鉄とコバルト）に対するサマリウム、イットリウム、およびコバルト/鉄で表した鉄とコバルトの含有量比を蛍光 X 線により測定したところ、それぞれ 3.8 原子%、1.6 原子%、および 28/72 原子比であった。また前記磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子サイズが 15 nm の粒状乃至楕円状の粒子であった。さらに、16 kOe の磁界を印加して測定した飽和磁化は $21.5 \mu\text{Wb/g}$ 、保磁力は 124.9 kA/m であった。

【0119】《実施例 8》実施例 1 において、コバルトフェライト粒子合成時に用いる硝酸コバルト六水塩と硝酸鉄 (III) 九水塩の使用量をそれぞれ 0.182 モル、1.211 モルに、また、水酸化ナトリウムの使用量を 4.00 モルに変えた以外は、実施例 1 と同様にして粒子サイズ 18 nm の粒状乃至楕円状のコバルトフェライト粒子を得た。

【0120】このコバルトフェライト粒子 10 g を 200 g の水に懸濁した。この懸濁液に、実施例 1 と同様に 0.00726 モルの硝酸サマリウム六水塩を添加して溶解し、20 分間攪拌した。さらに、0.02178 モルの水酸化ナトリウムを 10 g の水に溶解した水溶液を

添加し20分間攪拌した。さらに実施例1と同様に、この懸濁液を加熱後、水洗、ろ過し、乾燥させて、加熱還元と安定化処理を行い、サマリウム含有鉄-コバルト磁性粉末を作製した。

【0121】この磁性粉末中の遷移金属元素（鉄とコバルト）に対するサマリウムの含有量およびコバルト/鉄で表した鉄とコバルトの含有量比を蛍光X線により測定したところ、それぞれ5.6原子%、および13/87原子比であった。またこの磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子サイズが18nmの粒状乃至楕円状の粒子であった。さらに、16kOeの磁界を印加して測定した飽和磁化は21.0μWb/g、保磁力は120.2kA/mであった。

【0122】《実施例9》実施例1で合成したコバルトフェライト粒子10gを200gの水に懸濁した。この懸濁液に、0.00223モルの硝酸サマリウム六水塩を添加して溶解し、20分間攪拌した。さらに、0.0067モルの水酸化ナトリウムを10gの水に溶解した水溶液を添加し20分間攪拌した。

【0123】それ以外は、実施例1と同様にして、サマリウム含有鉄-コバルト磁性粉末を作製した。

【0124】この磁性粉末の、遷移金属元素（鉄とコバルト）に対するサマリウムの含有量、およびコバルト/鉄で表した鉄とコバルトの含有量比を蛍光X線により測定したところ、それぞれ1.7原子%および29/71原子比であった。また前記磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子サイズが15nmの粒状乃至楕円状の粒子であった。さらに、16kOeの磁界を印加して測定した飽和磁化は22.7μWb/g、保磁力は102.7kA/mであった。

【0125】《実施例10》実施例1において、コバルトフェライト粒子合成時の水熱処理条件において、硝酸コバルトと硝酸鉄の添加量は同じにして、水酸化ナトリウムの添加量を3.76モルから5.64モルに変更し、かつ水熱処理条件を280℃で4時間に変えることにより、粒子サイズ35nmのコバルトフェライト粒子を作製した。

【0126】実施例1と同様に、このコバルトフェライト粒子10gを原料に用いて、サマリウム添加量を実施例1と同様にし、かつその後の条件も実施例1と同様にして、サマリウム含有鉄-コバルト磁性粉末を作製した。

【0127】この磁性粉末の、遷移金属元素（鉄とコバルト）に対するサマリウムの含有量、およびコバルト/鉄で表した鉄とコバルトの含有量比は、それぞれ5.1原子%および28/72原子比であった。また前記磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子サイズが35nmの粒状乃至楕円状の粒子であった。さらに、16kOeの磁界を印加して測定した飽和磁化は22.4μWb/g、保磁力は104.2kA/mであっ

た。

【0128】《比較例1》実施例1において合成したコバルトフェライト粒子を用いて、希土類元素を添加することなく、実施例1と同じ条件で加熱還元し、さらに安定化処理を行い鉄-コバルト磁性粉末を作製した。

【0129】この鉄-コバルト磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子は明らかに焼結により凝集しており、その粒子サイズも20nm程度から0.3μm程度まで、広い範囲に分布していた。さらに、16kOeの磁界を印加して測定した飽和磁化は24.4μWb/g、保磁力は9.5kA/mであった。

【0130】《比較例2》実施例8において合成したコバルトフェライト粒子を用いて、希土類元素を添加することなく、実施例1と同じ条件で加熱還元し、さらに安定化処理を行い鉄-コバルト磁性粉末を作製した。

【0131】この鉄-コバルト磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子は明らかに焼結により凝集しており、その粒子サイズも30nm程度から0.5μm程度まで、広い範囲に分布していた。さらに、16kOeの磁界を印加して測定した飽和磁化は23.9μWb/g、保磁力は7.2kA/mであった。

【0132】《実施例11》実施例1において、コバルトフェライト粒子合成時の水熱処理条件において、硝酸コバルトと硝酸鉄および水酸化ナトリウムの添加量は同じにして、さらにホスホン酸トリメチルを10ml添加した。水熱処理条件は実施例1と同様にして、楕円形状のコバルトフェライト粒子を得た。このコバルトフェライト粒子の長さ方向の大きさは30nmであった。

【0133】実施例1と同様に、このコバルトフェライト粒子10gを原料に用いて、サマリウム添加量を実施例1と同様にし、かつその後の条件も実施例1と同様にして、サマリウム含有鉄-コバルト磁性粉末を作製した。

【0134】この磁性粉末の、遷移金属元素（鉄とコバルト）に対するサマリウムの含有量、およびコバルト/鉄で表した鉄とコバルトの含有量比は、それぞれ5.6原子%および27/73原子比であった。また前記磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子サイズ30nmの粒状乃至楕円状の粒子であった。さらに、16kOeの磁界を印加して測定した飽和磁化は21.1μWb/g、保磁力は163.1kA/mであった。

【0135】《実施例12》実施例1において、コバルトフェライト粒子合成時の水熱処理条件において、硝酸コバルトと硝酸鉄および水酸化ナトリウムの添加量は同じにして、さらにホスホン酸トリメチルを30ml添加し、かつ水熱処理条件を220℃で4時間から260℃、4時間に変更した。その他の条件は実施例1と同様にして、楕円形状のコバルトフェライト粒子を得た。このコバルトフェライト粒子の長さ方向の大きさは45nmであった。

【0136】実施例1と同様に、このコバルトフェライト粒子10gを原料に用いて、サマリウム添加量を実施例1と同様にし、かつその後の条件も実施例1と同様にして、サマリウム含有鉄-コバルト磁性粉末を作製した。

【0137】この磁性粉末の、遷移金属元素（鉄とコバルト）に対するサマリウムの含有量、およびコバルト／鉄で表した鉄とコバルトの含有量比は、それぞれ5.3原子%および28／72原子比であった。また前記磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子サイズ45nmの粒状乃至楕円状の粒子であった。さらに、16kOeの磁界を印加して測定した飽和磁化は21.9μWb/g、保磁力は153.6kA/mであった。

【0138】《比較例3》実施例11において合成した楕円形状のコバルトフェライト粒子を用いて、希土類元素を添加することなく、実施例1と同じ条件で加熱還元し、さらに安定化処理を行い鉄-コバルト磁性粉末を作製した。

【0139】この鉄-コバルト磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子は明らかに焼結により凝集しており、その粒子サイズも30nm程度から0.2μm程度まで、広い範囲に分布していた。さらに、16kOeの磁界を印加して測定した飽和磁化は24.0μWb/g、保磁力は46.2kA/mであった。

【0140】《比較例4》実施例12において合成したコバルトフェライト粒子を用いて、希土類元素を添加することなく、実施例1と同じ条件で加熱還元し、さらに安定化処理を行い鉄-コバルト磁性粉末を作製した。

【0141】この鉄-コバルト磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子は明らかに焼結により凝集しており、その粒子サイズも50nm程度から0.5μm程度まで、広い範囲に分布していた。さらに、16kOeの磁界を印加して測定した飽和磁化は25.8μWb/g、保磁力は26.3kA/mであった。

【0142】《実施例13》実施例11で合成したコバルトフェライト粒子10gを200gの水に懸濁した。この懸濁液に、0.00223モルの硝酸サマリウム六水塩を添加して溶解し、20分間攪拌した。さらに、0.00669モルの水酸化ナトリウムを10gの水に溶解した水溶液を添加し20分間攪拌した。

【0143】それ以外は、実施例1と同様にして、サマリウム含有鉄-コバルト磁性粉末を作製した。

【0144】この磁性粉末の、遷移金属元素（鉄とコバルト）に対するサマリウムの含有量、およびコバルト／鉄で表した鉄とコバルトの含有量比を蛍光X線により測定したところ、それぞれ1.6原子%および27／73原子比であった。また前記磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子サイズ30nmの粒状乃至楕円状の粒子であった。さらに、16kOeの磁界を印加して測定した飽和磁化は22.1μWb/g、保磁力は

138.5kA/mであった。

【0145】《実施例14》実施例11で合成したコバルトフェライト粒子10gを200gの水に懸濁した。この懸濁液に、0.0118モルの硝酸サマリウム六水塩を添加して溶解し、20分間攪拌した。さらに、0.0354モルの水酸化ナトリウムを10gの水に溶解した水溶液を添加し20分間攪拌した。

【0146】それ以外は、実施例1と同様にして、サマリウム含有鉄-コバルト磁性粉末を作製した。

【0147】この磁性粉末の、蛍光X線で調べた遷移金属元素（鉄とコバルト）に対するサマリウムの含有量、およびコバルト／鉄で表した鉄とコバルトの含有量比は、それぞれ9.3原子%および27／73原子比であった。また前記磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子サイズ30nmの粒状乃至楕円状の粒子であった。さらに、16kOeの磁界を印加して測定した飽和磁化は21.0μWb/g、保磁力は174.2kA/mであった。

【0148】《実施例15》実施例11で合成したコバルトフェライト粒子10gを200gの水に懸濁した。この懸濁液に、0.00881モルの硝酸ネオジウム六水塩を添加して溶解し、20分間攪拌した。さらに、0.02643モルの水酸化ナトリウムを10gの水に溶解した水溶液を添加し20分間攪拌した。

【0149】それ以外は、実施例1と同様にして、ネオジウム含有鉄-コバルト磁性粉末を作製した。

【0150】この磁性粉末の、蛍光X線で調べた遷移金属元素（鉄とコバルト）に対するネオジウムの含有量、およびコバルト／鉄で表した鉄とコバルトの含有量比は、それぞれ7.0原子%および27／73原子比であった。また前記磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子サイズ30nmの粒状乃至楕円状の粒子であった。さらに、16kOeの磁界を印加して測定した飽和磁化は21.9μWb/g、保磁力は165.2kA/mであった。

【0151】《実施例16》実施例11で合成したコバルトフェライト粒子10gを200gの水に懸濁した。この懸濁液に、0.00223モルの硝酸ネオジウム六水塩を添加して溶解し、20分間攪拌した。さらに、0.00669モルの水酸化ナトリウムを10gの水に溶解した水溶液を添加し20分間攪拌した。

【0152】それ以外は、実施例1と同様にして、ネオジウム含有鉄-コバルト磁性粉末を作製した。

【0153】この磁性粉末の、蛍光X線で調べた遷移金属元素（鉄とコバルト）に対するネオジウムの含有量、およびコバルト／鉄で表した鉄とコバルトの含有量比は、それぞれ1.9原子%および28／72原子比であった。また前記磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子サイズ30nmの粒状乃至楕円状の粒子であった。さらに、16kOeの磁界を印加して測定し

た飽和磁化は $22.0 \mu\text{Wb/g}$ 、保磁力は 136.1 kA/m であった。

【0154】《実施例17》実施例11で合成したコバルトフェライト粒子 10 g を 200 g の水に懸濁した。この懸濁液に、 0.00434 モルの硝酸イットリウム六水塩を添加して溶解し、 20 分間攪拌した。さらに、 0.01302 モルの水酸化ナトリウムを 10 g の水に溶解した水溶液を添加し 20 分間攪拌した。

【0155】それ以外は、実施例1と同様にして、イットリウム含有鉄-コバルト磁性粉末を作製した。

【0156】この磁性粉末の、蛍光X線で調べた遷移金属元素（鉄とコバルト）に対するイットリウムの含有量、およびコバルト/鉄で表した鉄とコバルトの含有量比は、それぞれ 3.5 原子%および $27/73$ 原子比であった。また前記磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子サイズ 30 nm の粒状乃至楕円状の粒子であった。さらに、 16 kOe の磁界を印加して測定した飽和磁化は $21.6 \mu\text{Wb/g}$ 、保磁力は 152.0 kA/m であった。

【0157】《実施例18》実施例11で合成したコバルトフェライト粒子 10 g を 200 g の水に懸濁した。この懸濁液に、 0.0118 モルの硝酸イットリウム六水塩を添加して溶解し、 20 分間攪拌した。さらに、 0.0354 モルの水酸化ナトリウムを 10 g の水に溶解した水溶液を添加し 20 分間攪拌した。

【0158】それ以外は、実施例1と同様にして、イットリウム含有鉄-コバルト磁性粉末を作製した。

【0159】この磁性粉末の、蛍光X線で調べた遷移金属元素（鉄とコバルト）に対するイットリウムの含有量、およびコバルト/鉄で表した鉄とコバルトの含有量比は、それぞれ 9.4 原子%および $26/74$ 原子比であった。また前記磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子サイズ 30 nm の楕円状の粒子であった。さらに、 16 kOe の磁界を印加して測定した飽和磁化は $21.0 \mu\text{Wb/g}$ 、保磁力は 167.9 kA/m であった。

【0160】《実施例19》実施例11で合成したコバルトフェライト粒子 10 g を 200 g の水に懸濁した。この懸濁液に、 0.00508 の硝酸サマリウム六水塩と 0.00218 モルの硝酸イットリウム六水塩を添加して溶解し、 20 分間攪拌した。さらに、 0.02178 モルの水酸化ナトリウムを 10 g の水に溶解した水溶液を添加し 20 分間攪拌した。

【0161】それ以外は、実施例1と同様にして、サマリウム-イットリウム含有鉄-コバルト磁性粉末を作製した。

【0162】この磁性粉末の、蛍光X線で調べた遷移金属元素（鉄とコバルト）に対するサマリウム、イットリウムの含有量、およびコバルト/鉄で表した鉄とコバルトの含有量比は、それぞれ 3.9 原子%、 1.7 原子

%、および $27/73$ 原子比であった。また前記磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子サイズ 30 nm の粒状乃至楕円状の粒子であった。さらに、 16 kOe の磁界を印加して測定した飽和磁化は $21.6 \mu\text{Wb/g}$ 、保磁力は 175.1 kA/m であった。

【0163】《実施例20》実施例1において、コバルトフェライト粒子合成時の水熱処理条件において、コバルトフェライト粒子合成時に用いる硝酸コバルト六水塩と硝酸鉄(III)九水塩の使用量をそれぞれ 0.182 モル、 1.211 モルに、また、水酸化ナトリウムの使用量を 4.00 モルに変更し、さらに実施例1と同様にホスホン酸トリメチルを 10 ml 添加した。水熱処理条件は実施例1と同様にして、楕円形状のコバルトフェライト粒子を得た。このコバルトフェライト粒子の長さ方向の大きさは 35 nm であった。

【0164】実施例1と同様に、このコバルトフェライト粒子 10 g を原料に用いて、サマリウム添加量を実施例1と同様にし、かつその後の条件も実施例1と同様にして、サマリウム含有鉄-コバルト磁性粉末を作製した。

【0165】この磁性粉末の、遷移金属元素（鉄とコバルト）に対するサマリウムの含有量、およびコバルト/鉄で表した鉄とコバルトの含有量比は、それぞれ 5.7 原子%および $13/87$ 原子比であった。また前記磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子サイズ 35 nm の粒状乃至楕円状の粒子であった。さらに、 16 kOe の磁界を印加して測定した飽和磁化は $21.1 \mu\text{Wb/g}$ 、保磁力は 156.8 kA/m であった。

【0166】《実施例21》実施例1において、硝酸コバルトを使用せず、硝酸鉄(III)九水塩の使用量を 1.393 モルに変更した以外は、実施例1と同様にして粒子サイズ 20 nm の粒状乃至楕円状のマグネタイト粒子を得た。

【0167】実施例1と同様に、このマグネタイト粒子 10 g を原料に用いて、サマリウム添加量を実施例1と同様にし、かつその後の処理条件も実施例1と同様にして、サマリウム含有鉄磁性粉末を作製した。

【0168】この磁性粉末の、遷移金属元素（鉄）に対するサマリウムの含有量比は、それぞれ 5.8 原子%。また前記磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子サイズ 20 nm の粒状乃至楕円状の粒子であった。さらに、 16 kOe の磁界を印加して測定した飽和磁化は $20.2 \mu\text{Wb/g}$ 、保磁力は 83.6 kA/m であった。

【0169】《実施例22》実施例1において、硝酸コバルトを使用せず、硝酸鉄(III)九水塩の使用量を 1.393 モルに変更した。水酸化ナトリウムの添加量は同じにして、さらにホスホン酸トリメチルを 10 ml 添加した。水熱処理条件は実施例1と同様にして、楕円形状のマグネタイト粒子を得た。このマグネタイト粒子

の長さ方向の大きさは30nmであった。

【0170】実施例1と同様に、このマグネタイト粒子10gを原料に用いて、サマリウム添加量を実施例1と同様にし、かつその後の条件も実施例1と同様にして、サマリウム含有鉄磁性粉末を作製した。

【0171】この磁性粉末の、遷移金属元素（鉄）に対するサマリウムの含有量は、5.7原子%であった。また前記磁性粉末を透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子サイズ30nmの粒状乃至楕円状の粒子であった。

さらに、16kOeの磁界を印加して測定した飽和磁化は19.5μWb/g、保磁力は117.8kA/mであった。

【0172】表1に実施例1～22および比較例1～4で製造した磁性粉末の遷移金属元素（鉄とコバルトあるいは鉄）に対する希土類元素含有量、コバルト/鉄比、粒子形状、粒子サイズおよび磁気特性を示す。

【0173】

【表1】

	磁性粉末	遷移金属元素に対する 希土類元素の含有量(原子%)			鉄/コバルト比 (原子比)	粒子形状	粒子サイズ (nm)	保磁力 (kA/m)	飽和磁化 (μWb/g)
		Sm	Nd	Y					
実施例1	Sm-Fe-Co	5.6	—	—	29/71	粒状乃至楕円状	15	125.7	21.6
実施例2	Sm-Fe-Co	5.7	—	—	30/70	粒状乃至楕円状	10	136.1	20.6
実施例3	Sm-Fe-Co	5.4	—	—	29/71	粒状乃至楕円状	20	123.3	21.9
実施例4	Sm-Fe-Co	9.4	—	—	28/72	粒状乃至楕円状	15	138.5	20.3
実施例5	Nd-Fe-Co	—	5.5	—	29/71	粒状乃至楕円状	15	124.1	21.5
実施例6	Y-Fe-Co	—	—	5.6	28/72	粒状乃至楕円状	15	120.2	21.9
実施例7	Sm-Y-Fe-Co	3.8	—	1.6	28/72	粒状乃至楕円状	15	124.9	21.5
実施例8	Sm-Fe-Co	5.6	—	—	13/87	粒状乃至楕円状	18	120.2	21.0
実施例9	Sm-Fe-Co	1.7	—	—	29/71	粒状乃至楕円状	15	102.7	22.7
実施例10	Sm-Fe-Co	5.1	—	—	28/72	粒状乃至楕円状	35	104.2	22.4
実施例11	Sm-Fe-Co	5.6	—	—	27/73	粒状乃至楕円状	30	163.1	21.1
実施例12	Sm-Fe-Co	5.3	—	—	28/72	粒状乃至楕円状	45	153.6	21.9
実施例13	Sm-Fe-Co	1.6	—	—	27/73	粒状乃至楕円状	30	138.5	22.1
実施例14	Sm-Fe-Co	9.3	—	—	27/73	粒状乃至楕円状	30	174.2	21.0
実施例15	Nd-Fe-Co	—	7.0	—	27/73	粒状乃至楕円状	30	165.2	21.9
実施例16	Nd-Fe-Co	—	1.9	—	28/72	粒状乃至楕円状	30	136.1	22.0
実施例17	Y-Fe-Co	—	—	3.5	27/73	粒状乃至楕円状	30	152.0	21.6
実施例18	Y-Fe-Co	—	—	9.4	26/74	粒状乃至楕円状	30	167.9	21.0
実施例19	Sm-Y-Fe-Co	3.9	—	1.7	27/73	粒状乃至楕円状	30	176.1	21.6
実施例20	Sm-Fe-Co	5.7	—	—	13/87	粒状乃至楕円状	35	156.8	21.1
実施例21	Sm-Fe	5.7	—	—	—	粒状乃至楕円状	20	83.6	20.2
実施例22	Sm-Fe	6.7	—	—	—	粒状乃至楕円状	30	117.8	19.5
比較例1	Fe-Co	—	—	—	29/71	焼結凝集	20~300	9.5	24.4
比較例2	Fe-Co	—	—	—	29/71	焼結凝集	30~500	7.2	23.9
比較例3	Fe-Co	—	—	—	29/71	焼結凝集	30~200	46.2	24.0
比較例4	Fe-Co	—	—	—	29/71	焼結凝集	30~200	26.3	25.8

【0174】〈磁気テープの作製〉

＜＜実施例23～33、比較例5～10＞＞

《実施例23》下記の下塗り層用塗料成分をニーダで混練したのち、サンドミルで滞留時間を60分とした分散処理を行い、これにポリイソシアネート6部を加え、攪拌ろ過して、下塗り層用塗料を調製した。これとは別

＜下塗り層用塗料成分＞

酸化チタン粉末（粒子サイズ：0.035μm）	70部
酸化チタン粉末（粒子サイズ：0.1μm）	10部
カーボンブラック（粒子サイズ：0.075μm）	20部
塩化ビニル系共重合体	10部
（含有-SO ₃ Na基：0.7×10 ⁻⁴ 当量/g）	
ポリエステルポリウレタン樹脂	5部
（含有-SO ₃ Na基：1.0×10 ⁻⁴ 当量/g）	
メチルエチルケトン	130部
トルエン	80部
ミリスチン酸	1部
ステアリン酸ブチル	1.5部
シクロヘキサノン	65部

【0176】

＜磁性塗料成分（1）＞

に、下記の磁性塗料成分（1）をニーダで混練したのち、サンドミルで滞留時間を45分として分散し、これに下記の磁性塗料成分（2）を加え、攪拌ろ過して、磁性塗料を調製した。

【0175】

実施例 1 で製造したサマリウム含有鉄-コバルト磁性粉末	100部
(保磁力: 125.7 kA/m、飽和磁化: 21.6 μ Wb/g、 粒子サイズ: 15 nm、粒子形状: 粒状乃至楕円状)	
塩化ビニル-ヒドロキシプロピルアクリレート共重合体	8部
(含有-SO ₃ Na基: 0.7 $\times 10^{-4}$ 当量/g)	
ポリエステルポリウレタン樹脂	4部
(含有-SO ₃ Na基: 1.0 $\times 10^{-4}$ 当量/g)	
α -アルミナ (粒子サイズ: 0.4 μ m)	10部
カーボンブラック (粒子サイズ: 100 nm)	1.5部
ミリスチン酸	1.5部
メチルエチルケトン	133部
トルエン	100部

【0177】

<磁性塗料成分(2)>

ステアリン酸	1.5部
ポリイソシアネート	4部
シクロヘキサノン	133部
トルエン	33部

【0178】上記の下塗り層用塗料を、非磁性支持体であるポリエチレンテレフタレートフィルム(105℃、30分の熱収縮率が縦方向で0.8%、横方向で0.6%)に、乾燥およびカレンダ処理後の下塗り層の厚さが2 μ mとなるように塗布し、この上にさらに、上記の磁性塗料を、乾燥およびカレンダ処理後の磁性層の厚さが0.13 μ mとなるように長手方向に0.3 Tの磁界を印加しながら塗布し、乾燥した。

【0179】つぎに、この非磁性支持体の下塗り層およ

<バックコート層用塗料成分>

カーボンブラック (粒子サイズ: 25 nm)	40.5部
カーボンブラック (粒子サイズ: 370 nm)	0.5部
硫酸バリウム	4.05部
ニトロセルロース	28部
ポリウレタン樹脂 (SO ₃ Na基含有)	20部
シクロヘキサノン	100部
トルエン	100部
メチルエチルケトン	100部

【0181】このようにして得た磁気シートを、5段カレンダ(温度70℃、線圧147 kN/m)で鏡面化処理し、これをシートコアに巻いた状態で60℃、40% RH下48時間エージングした。その後、3.8 mm幅に裁断し、これを100 m/分で走行させながら、磁性層表面をセラミックホイール(回転速度+150%、巻付け角30°)で研磨して、長さ125 mの磁気テープを作製した。この磁気テープをカートリッジに組み込み、コンピュータ用テープとした。

【0182】《実施例24》乾燥およびカレンダ処理後の磁性層の厚さを0.25 μ mに変更した以外は、実施例23と同様にして、磁気テープを作製した。

【0183】《実施例25》乾燥およびカレンダ処理後の磁性層の厚さを0.08 μ mに変更した以外は、実施

例23と同様にして、磁気テープを作製した。

【0184】《実施例26》実施例23において、磁性粉末として実施例11のサマリウム含有鉄-コバルト磁性粉末(保磁力: 163.1 kA/m、飽和磁化: 21.1 μ Wb/g、粒子サイズ: 30 nm、粒子形状: 粒状乃至楕円状)を使用するとともに、乾燥およびカレンダ処理後の磁性層の厚さを0.17 μ mに変更した以外は、実施例23と同様にして、下塗り層上に磁性層を形成し、さらにバックコート層を形成することにより磁気テープを作製した。

【0180】

例23と同様にして、磁気テープを作製した。

【0184】《実施例26》実施例23において、磁性粉末として実施例11のサマリウム含有鉄-コバルト磁性粉末(保磁力: 163.1 kA/m、飽和磁化: 21.1 μ Wb/g、粒子サイズ: 30 nm、粒子形状: 粒状乃至楕円状)を使用するとともに、乾燥およびカレンダ処理後の磁性層の厚さを0.17 μ mに変更した以外は、実施例23と同様にして、下塗り層上に磁性層を形成し、さらにバックコート層を形成することにより磁気テープを作製した。

【0185】《実施例27》実施例26において、乾燥およびカレンダ処理後の磁性層の厚さを0.10 μ mに変更した以外は、実施例26と同様にして、磁気テープを作製した。

【0186】《実施例28》実施例26において、乾燥およびカレンダー処理後の磁性層の厚さを $0.06\mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例26と同様にして、磁気テープを作製した。

【0187】《実施例29》実施例23において、磁性粉末として実施例7のサマリウムとイットリウム含有鉄-コバルト磁性粉末（保磁力： 124.9 kA/m 、飽和磁化： $21.5\mu\text{Wb/g}$ 、粒子サイズ： 15 nm 、粒子形状：粒状乃至楕円状）を使用するとともに、乾燥およびカレンダー処理後の磁性層の厚さを $0.14\mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例23と同様にして、下塗り層上に磁性層を形成し、さらにバックコート層を形成することにより磁気テープを作製した。

【0188】《実施例30》実施例23において、磁性粉末として実施例22のサマリウム含有鉄磁性粉末（保磁力： 117.8 kA/m 、飽和磁化： $19.5\mu\text{Wb/g}$ 、粒子サイズ： 30 nm 、粒子形状：粒状乃至楕円状）を使用するとともに、乾燥およびカレンダー処理後の磁性層の厚さを $0.13\mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例23と同様にして、下塗り層上に磁性層を形成し、さらにバックコート層を形成することにより磁気テープを作製した。

【0189】《実施例31》実施例23において、乾燥およびカレンダー処理後の磁性層の厚さが $0.12\mu\text{m}$ となるように磁界配向処理を行わないで塗布し、乾燥した以外は、実施例15と同様にして、磁気テープを作製した。

【0190】即ち実施例23から実施例30では、長手方向に高い角型比を得るために長手方向に磁界配向処理を行っているが、本実施例では、長手方向も垂直方向も含めて、全方向に同程度の角型比を得る目的で磁界配向処理を行わないで塗布した。通常の磁性粉末は針状形状をしているため、例えば磁界配向処理を行わなくても、ある程度機械的に長手方向に配向されてしまう。一方本発明の磁性粉末は、粒状及至楕円状の形状をしているため、機械的配向の影響を受けにくく、容易に全方向に同程度の角型比を得ることができる。

【0191】《実施例32》実施例23において、乾燥およびカレンダー処理後の磁性層の厚さが $0.17\mu\text{m}$ となるように垂直方向に 0.3 T の磁界を印加しながら塗布し、乾燥した以外は、実施例23と同様にして、磁気テープを作製した。

【0192】即ち実施例23から実施例30では、長手方向に高い角型比を得るために長手方向に磁界配向処理を行っており、また実施例31では、全方向に同程度の角型比を得るために、磁界配向処理を行わないで塗布しているが、本実施例では、垂直方向に高い角型比を得る目的で垂直方向に磁界配向処理を行った。通常の磁性粉末は針状形状をしているため、垂直方向に磁界を印加すると、針状粒子が下塗り層面に垂直方向に並ぶ結果、

磁性層表面が著しく劣化する問題があった。一方本発明の磁性粉末は、粒状及至楕円状の形状をしているため、形状に対する異方性がほとんどないため、垂直配向しても長手配向媒体と遜色のない良好な表面性が得られる特徴がある。

【0193】《実施例33》下塗り層を使用することなく、実施例26で使用したものと同一の磁性塗料（磁性粉末：サマリウム含有鉄-コバルト磁性粉末、保磁力： 163.1 kA/m 、飽和磁化： $21.1\mu\text{Wb/g}$ 、粒子サイズ： 30 nm 、粒子形状：粒状乃至楕円状）を使用し、ベースフィルム上に直接、乾燥およびカレンダー処理後の磁性層の厚さが $0.55\mu\text{m}$ になるように、長手方向に 0.3 T の磁界を印加しながら塗布し、乾燥した以外は、実施例23と同様にして、磁気テープを作製した。

【0194】《比較例5》磁性塗料成分における磁性粉末として、針状のFe-Co合金磁性粉末（Co/Fe： 24.6 重量%、保磁力： 189.4 kA/m 、飽和磁化： $18.3\mu\text{Wb/g}$ 、平均長軸径： 150 nm 、軸比： 5 ）を使用し、かつ乾燥およびカレンダー処理後の磁性層の厚さが $0.50\mu\text{m}$ となるように変更した以外は、実施例23と同様にして、磁気テープを作製した。

【0195】《比較例6》乾燥およびカレンダー処理後の磁性層の厚さを $0.35\mu\text{m}$ に変更した以外は、比較例5と同様にして、磁気テープを作製した。

【0196】《比較例7》乾燥およびカレンダー処理後の磁性層の厚さを $0.20\mu\text{m}$ に変更した以外は、比較例5と同様にして、磁気テープを作製した。

【0197】《比較例8》磁性塗料成分における磁性粉末として、比較例1の鉄-コバルト磁性粉末（保磁力： 9.5 kA/m 、飽和磁化： $24.4\mu\text{Wb/g}$ 、粒子サイズ： $20\sim 300\text{ nm}$ ）を使用し、かつ乾燥およびカレンダー処理後の磁性層の厚さが $1.1\mu\text{m}$ となるように変更した以外は、実施例23と同様にして、磁気テープを作製した。

【0198】《比較例9》磁性塗料成分における磁性粉末として、比較例3の鉄-コバルト磁性粉末（保磁力： 46.2 kA/m 、飽和磁化： $24.0\mu\text{Wb/g}$ 、粒子サイズ： $30\sim 200\text{ nm}$ ）を使用し、かつ乾燥およびカレンダー処理後の磁性層の厚さが $0.9\mu\text{m}$ となるように変更した以外は、実施例23と同様にして、磁気テープを作製した。

【0199】《比較例10》磁性塗料成分における磁性粉末として、針状のFe-Co合金磁性粉末（Co/Fe： 24.6 重量%、保磁力： 189.4 kA/m 、飽和磁化： $18.3\mu\text{Wb/g}$ 、平均長軸径： 150 nm 、軸比： 5 ）を使用し、下塗り層を設けずベースフィルム上に直接、乾燥およびカレンダー処理後の磁性層の厚さが $0.58\mu\text{m}$ になるように、長手方向に 0.3 T の

磁界を印加しながら塗布し、乾燥した以外は、実施例 23 と同様にして、磁気テープを作製した。

【0200】上記の実施例 23～33 および比較例 5～10 各磁気テープにつき、磁気特性として、保磁力 (H_c)、飽和磁束密度 (B_m)、角形比 (B_r/B_m) および異方性磁界分布 (H_a) を測定した。異方性磁界分布は、テープのヒステリシス曲線の第 2 象限 (減磁曲線) の微分曲線を測定し、この微分曲線の半値幅に相当する磁界を、そのテープの保磁力の値で割った値で示した。即ち磁性粉末の保磁力分布が狭いほど、またテープ中での磁性粉末の分散・配向が良好なほど H_a は小さくなり、同じ保磁力で比較した場合、 H_a が小さいほど、

特に短波長での記録特性が良好になる。

【0201】また、電磁変換特性として、ヒューレットパッカード社製の DDS ドライブ (C1554A) を用いて、40℃、5%RH の条件下で 5 回走行後、最短記録波長 0.33 μm のランダムデータ信号を記録し、ブロックエラーレート測定装置により、ブロックエラーレート (BER) を測定した。これらの測定結果を、各磁気テープの磁性層の厚さとともに、下記の表 2 に示した。

【0202】

【表 2】

	磁性粉	磁性層厚さ (μm)	保磁力(長手) (kA/m)	飽和磁束 密度 B_m (T)	角形比(長手) (B_r/B_m)	角形比(垂直) (B_r/B_m)	異方性磁界 分布 (H_a)	BER
実施例 23	Sm-Fe-Co	0.13	138.3	0.408	0.82	—	0.55	0.9×10^{-10}
実施例 24	Sm-Fe-Co	0.25	133.7	0.419	0.84	—	0.53	1.0×10^{-10}
実施例 25	Sm-Fe-Co	0.08	140.1	0.388	0.82	—	0.57	1.3×10^{-10}
実施例 26	Sm-Fe-Co	0.17	164.3	0.397	0.88	—	0.49	0.8×10^{-10}
実施例 27	Sm-Fe-Co	0.10	167.5	0.391	0.87	—	0.47	0.7×10^{-10}
実施例 28	Sm-Fe-Co	0.06	167.9	0.379	0.85	—	0.48	1.8×10^{-10}
実施例 29	Sm-Fe-Co	0.14	135.5	0.399	0.83	—	0.53	1.0×10^{-10}
実施例 30	Sm-Fe	0.13	119.0	0.366	0.85	—	0.66	3.4×10^{-10}
実施例 31	Sm-Fe-Co	0.12	122.6	0.410	0.63	0.62	0.68	8.6×10^{-10}
実施例 32	Sm-Fe-Co	0.17	98.5	0.396	0.41	0.77	0.60	0.9×10^{-10}
実施例 33	Sm-Fe-Co	0.55	166.0	0.399	0.87	—	0.55	9.0×10^{-10}
比較例 6	針状 Fe-Co	0.50	183.8	0.395	0.83	—	0.61	1.6×10^{-10}
比較例 5	針状 Fe-Co	0.35	183.0	0.373	0.82	—	0.61	3.8×10^{-10}
比較例 7	針状 Fe-Co	0.20	179.9	0.352	0.80	—	0.65	7.0×10^{-10}
比較例 8	Fe-Co	1.1	22.7	0.316	0.60	—	$1.0 <$	$1 \times 10^{-9} <$
比較例 9	Fe-Co	0.9	55.0	0.333	0.67	—	$1.0 <$	$1 \times 10^{-9} <$
比較例 10	針状 Fe-Co	0.58	186.2	0.390	0.85	—	0.63	7.2×10^{-10}

【0203】上記の表 1 の結果から、実施例の各磁気テープは、比較例の各磁気テープに比べて、異方性磁界分布が小さいことがわかる。さらにその結果として電磁変換特性であるブロックエラーレートが小さく、より信頼性にすぐれていることがわかる。この結果は、実施例で使用したサマリウムやネオジウム、イットリウムなどの希土類と鉄やコバルトなどの遷移金属からなる磁性粉末が、粒状ないし楕円状の形状でありながら一軸性の結晶磁気異方性に基づく高い保磁力を示し、また極めて微粒子であるにもかかわらず高い飽和磁化を示し、さらに高充填性にも優れていることに起因する。

【0204】上記の結果は、本発明の磁性粉末を用いた磁気記録媒体は、同一の磁性層厚みで比較した場合、従来の針状の磁性粉末を用いた磁気記録媒体に比べて明らかに優れた記録特性を示すが、磁性層の厚さを 0.3 μm 以下と薄くなるとさらにその効果が増し、とくに 0.08 μm (実施例 25) や 0.10 μm (実施例 27) という極薄としても、ほとんど特性の低下が認められず、ブロックエラーレートは小さく抑えられている。このように本発明の希土類-鉄-ホウ素系磁性粉末を用いた磁気記録媒体は、その磁性層厚さが 0.3 μm 以下になると、特にその威力を発揮することがわかる。これは本発明の磁性粉末特有の粒子形状、粒子サイズに基づくものである。

【0205】また本発明の磁性粉末を用いて磁界配向なしで製造したテープ (実施例 31) と垂直配向させて製造したテープ (実施例 32) は、いずれも長手配向したテープ (実施例 23～29) に比べてブロックエラーレートが劣るが、これは測定する記録密度や媒体の形状に依存するものである。例えばさらに高記録密度領域や円盤状の形態では、これらは優れた特性を発揮する。いずれにしても本発明の磁性粉末は、磁界配向の有無や磁界配向方向にかかわらず、従来の針状の磁性粉末を用いた磁気記録媒体に比べて優れた特性を発揮することは明らかである。

【0206】これに対して、針状の磁性粉末を使用した比較例 5～7、10 の各磁気テープでは、磁性層の厚さを 0.3 μm より薄くすると (比較例 7)、これより厚くしたもの (比較例 6) に比べて、ブロックエラーレートが劣化する。これは、針状の磁性粉末では、磁性層中での分散に分布があり、磁性層表面から突き出す磁性粉末も存在する結果、磁性層の表面平滑性が損なわれるためであり、針状の磁性粉末に宿命的な問題である。一方、針状の磁性粉末を用いて磁性層の厚さが 0.5 μm 程度 (比較例 5) から、0.3 μm 程度 (比較例 6) まで薄くすると、明らかにブロックエラーレートは向上する。しかしこのテープにおいても、磁性層厚さを 0.3 μm 以下とした実施例の磁気テープに比べて、特性は劣

る。これは、長手記録媒体に特有の現象であり、磁性層の厚さが厚くなると各種の減磁が生じるためである。

【0207】一方、希土類元素を含有しない鉄とコバルトのみからなる磁性粉末を用いたテープ（比較例8、9）は、保磁力が低だけでなく、磁性粉末の粒子サイズ分布が広いために、周波数特性が悪くブロックエラーレートは著しく悪くなる。

<下塗り層用塗料成分>

α-酸化鉄（平均長軸長：0.14 μm、平均針状比：7）	65部
粒状α-アルミナ（粒子サイズ：0.4 μm）	10部
カーボンブラック（粒子サイズ：0.024 μm）	18部
カーボンブラック（粒子サイズ：0.075 μm）	7部
塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合樹脂 （含有-SO ₃ Na基：0.7×10 ⁻⁴ 当量/g）	16部
ポリウレタン樹脂（含有-SO ₃ Na基：1×10 ⁻⁴ 当量/g）	7部
オレイン酸オレイル（融点：0℃以下）	6部
ステアリン酸n-ブチル（融点：28℃）	2部
シクロヘキサノン	200部
メチルエチルケトン	200部

【0211】<磁性塗料成分>実施例23と同一の磁性塗料（実施例1のサマリウム含有鉄-コバルト磁性粉末、保磁力：125.7 kA/m、飽和磁化：21.6 μWb/g、粒子サイズ：15 nm、粒子形状：粒状乃至楕円状）を用い、実施例23と同様にして、磁性塗料を調製した。

【0212】上記の下塗り層用塗料を、非磁性支持体である厚み4 μmのポリアミドフィルムに、乾燥およびカレンダー処理後の下塗り層の厚さが2 μmとなるように塗布し、下塗り層が湿潤状態の内に、この下塗り層上にさらに、上記の磁性塗料を、乾燥およびカレンダー処理後の磁性層の厚さが0.20 μmとなるように長手方向に0.3 Tの磁界を印加しながら塗布し、乾燥した。

【0213】つぎに、この非磁性支持体の下塗り層および磁性層の形成面とは反対面側に、実施例23と同様にバックコート層用塗料を、乾燥およびカレンダー処理後のバックコート層の厚さが0.7 μmとなるように塗布し、乾燥した。

【0214】このようにして得た磁気シートを、5段カレンダー（温度70℃、線圧147 kN/m）で鏡面化処理し、これをシートコアに巻いた状態で60℃、40% RH下48時間エージングした。その後、3.8 mm幅に裁断し、これを100 m/分で走行させながら、磁性層表面をセラミックホイール（回転速度+120%、巻付け角30°）で研磨して、長さ125 mの磁気テープを作製した。この磁気テープをカートリッジに組み込み、コンピュータ用テープとした。

【0215】《実施例35》磁性塗料成分における磁性粉末として、実施例11で製造したサマリウム含有鉄-コバルト磁性粉末（保磁力：163.1 kA/m、飽和磁化：21.1 μWb/g、粒子サイズ：30 nm、粒

【0208】<<実施例34～37、比較例11>>

【0209】《実施例34》下記の下塗り層用塗料成分をニーダで混練したのち、サンドミルで滞留時間を50分とした分散処理を行い、これにポリイソシアネート6部を加え、攪拌ろ過して、下塗り層用塗料を調製した。

【0210】

子形状：粒状乃至楕円状）を使用するとともに、ニーダによる混練後のサンドミルによる滞留時間30分間とした以外は、実施例23と同様にして、磁性塗料を調製した。この磁性塗料を使用し、かつバックコート層形成後の鏡面化処理を5段カレンダー（温度80℃、線圧118 kN/m）で行うようにした以外は実施例34と同様にして、コンピュータ用テープを得た。

【0216】《実施例36》実施例34の磁気テープの作製において、下塗り層用塗料成分の無機粉末として、α-酸化鉄（平均長軸長：0.14 μm、平均針状比：7）65部の代わりに、酸化チタン粉末（粒子サイズ：0.08 μm）65部を用い、下塗り層塗料成分の滞留時間を60分として磁気シートを作製し、得られた磁気シートを、5段カレンダー（温度80℃、線圧245 kN/m）で鏡面化処理した以外は実施例34と同様にしてコンピュータ用テープを得た。

【0217】《実施例37》磁性塗料成分における磁性粉末として、実施例7で製造したのサマリウムとイットリウム含有鉄-コバルト磁性粉末（保磁力：124.9 kA/m、飽和磁化：21.5 μWb/g、粒子サイズ：15 nm、粒子形状：粒状乃至楕円状）を使用した以外は、実施例23と同様にして、磁性塗料を調製した。この磁性塗料を使用し、実施例34と同様にして、コンピュータ用テープを得た。

【0218】《比較例11》実施例23の磁気テープの作製において、磁性粉末として形状を針状にしたサマリウム含有鉄磁性粉末（Sm/F e：5.1原子%、保磁力：151.8 kA/m、飽和磁化：18.3 μWb/g、粒子サイズ：100 nm、粒子形状：針状、軸比：5）を使用するとともに、ニーダによる混練のサンドミルによる滞留時間を30分とした以外は実施例23と同

様にして、磁性塗料を調製した。この磁性塗料を使用し、実施例 34 と同様にして、コンピュータ用テープを得た。

【0219】なお本比較例で使用した上記の「形状を針状としたサマリウム含有鉄磁性粉末」は、針状のゲタイト (α -FeOOH) 粒子をサマリウム塩の水溶液中に分散させ、前記実施例で説明した本発明の磁性粉末の製造方法を適用して、アルカリ溶液でサマリウムの水酸化物をゲタイト粒子の表面に付着させ、その後水洗、ろ過、乾燥後、窒素ガス中 300℃ で加熱処理を行った後、水素ガス中還元して、製造したものである。なおまた、後記の比較例 12 で使用した「針状のサマリウム含有鉄磁性粉末」についても、出発物質である針状のゲタイトおよびサマリウムの添加量変えた以外は、上記と同様にして製造したものである。

【0220】以上の実施例 34～37 及び比較例 11 の各コンピュータ用テープの磁性層面の光干渉式三次元表面粗さ計 (TOPO-3D) を用いて、本文記載の方法により P-V 値を求めた。

【0221】また、短波長出力として、ブロックエラレート測定に使用した装置と同じヒューレットパッカード社製の DDS ドライブ (C1554A) を用いて、最短記録波長 0.49 μ m の記録波長における再生アンプ出力の peak to peak 値をオシロスコープで測定した。測定値は、比較例 11 のコンピュータ用テープを 100% として、相対値で示した。これらの結果を各磁気テープの特性とともに、下記表 3 に示した。

【0222】

【表 3】

	磁性粉末	粒子形状	粒子サイズ (nm)	磁性層厚さ (μ m)	P-V (nm)	出力 (%)
実施例 34	Sm-Fe-Co	粒状乃至楕円状	15	0.2	31	128
実施例 35	Sm-Fe-Co	粒状乃至楕円状	30	0.2	43	136
実施例 36	Sm-Fe-Co	粒状乃至楕円状	15	0.2	28	133
実施例 37	Sm-Y-Fe-Co	粒状乃至楕円状	15	0.2	34	121
比較例 11	Sm-Fe	針状 (軸比: 5)	100	0.2	81	100

【0223】上記表 3 の結果から明らかなように、実施例 34～37 の各コンピュータテープでは、本発明の磁性粉末を用い、光干渉式三次元表面粗さ計で P-V 値が 50 nm 以下としていることにより、短波長記録においても優れた出力が得られていることがわかる。これに対して、比較例 11 の磁気テープでは、磁性層厚、保磁力とも実施例と同等のサマリウムを含有する鉄磁性粉末でありながら、形状が針状であるため、分散時に磁性粉末の凝集が生じ易くなるとともに、配向時に下塗り層に磁性粉末が突出し、磁性層表面を粗すこととなるため、平滑性が低下して低出力となる。この結果から、本発明により、磁性層厚が 0.3 μ m 以下の薄層磁性層とした場合に、従来の針状磁性粉末では問題となる磁性層表面の

平滑性の劣化を改善でき、最短記録波長が 1.0 μ m 以下の記録システムにおいても優れた出力特性が得られる。

【0224】〈実施例 38～40、比較例 12〉

《実施例 38》下記の下塗り層用塗料成分をニーダで混練したのち、サンドミルで滞留時間を 60 分とした分散処理を行い、これにポリイソシアネート 6 部を加え、攪拌ろ過して、下塗り層用塗料を調製した。これとは別に、下記磁性塗料成分 (3) をニーダで混練したのち、サンドミルで滞留時間を 50 分として分散し、これに下記磁性塗料成分 (4) を加え攪拌、ろ過して、磁性塗料を調製した。

【0225】

<下塗り層用塗料成分>

γ -酸化鉄	65 部
(平均長軸長: 0.12 μ m, 軸比: 8, Hc: 23.9 Oe, σ_s : 9.4 μ Wb/g, BET 比表面積 25 m ² /g)	
粒状 α -アルミナ (粒子サイズ: 0.4 μ m)	10 部
カーボンブラック (粒子サイズ: 0.024 μ m)	25 部
塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合樹脂 (含有 -SO ₃ Na 基: 0.7 × 10 ⁻⁴ 当量/g)	16 部
ポリウレタン樹脂 (含有 -SO ₃ Na 基: 1 × 10 ⁻⁴ 当量/g)	7 部
オレイン酸オレイル (融点: 0℃以下)	6 部
ステアリン酸 n-ブチル (融点: 28℃)	2 部
シクロヘキサノン	200 部
メチルエチルケトン	200 部

【0226】

<磁性塗料成分 (3)>

実施例 1 で製造したサマリウム含有鉄-コバルト磁性粉末	100部
(保磁力: 125.7 kA/m、飽和磁化: 21.6 μWb/g、 粒子サイズ: 15 nm、粒子形状: 粒状乃至楕円状)	
塩化ビニルーヒドロキシプロピルアクリレート共重合体	8部
(含有-SO ₃ Na基: 0.7×10 ⁻⁴ 当量/g)	
ポリエステルポリウレタン樹脂	7部
(含有-SO ₃ Na基: 1.0×10 ⁻⁴ 当量/g)	
α-アルミナ (粒子サイズ: 0.4 μm)	8部
カーボンブラック (粒子サイズ: 100 nm)	1.5部
ミリスチン酸	1.5部
メチルエチルケトン	133部
トルエン	100部

【0227】

<磁性塗料成分(4)>

ステアリン酸	1.5部
ポリイソシアネート	4部
シクロヘキサノン	133部
トルエン	33部

【0228】上記の下塗り層用塗料を、非磁性支持体であるポリアミドフィルム（幅方向のヤング率（0.3%伸）: 15.7×10⁹N/m²）上に、乾燥およびカレンダー処理後の下塗り層の厚さが2 μmとなるように塗布し、この上にさらに、上記の磁性塗料を、乾燥およびカレンダー処理後の磁性層の厚さが0.15 μmとなるように長手方向に0.3 Tの磁界を印加しながら塗布し、乾燥した。

【0229】つぎに、この非磁性支持体の下塗り層および磁性層の形成面とは反対面側に、実施例 15 と同様にバックコート層用塗料を、乾燥およびカレンダー処理後のバックコート層の厚さが0.7 μmとなるように塗布し、乾燥した。

【0230】このようにして得た磁気シートを、5段カレンダー（温度80℃、線圧147 kN/m）で鏡面化処理し、これをシートコアに巻いた状態で60℃、40%RH下48時間エージングした。その後、3.8mm幅に裁断し、これを100m/分で走行させながら、磁性層表面をセラミックホイール（回転速度+150%、巻付け角30°）で研磨して、長さ125mの磁気テープを作製した。この磁気テープをカートリッジに組み込み、コンピュータ用テープとした。

【0231】《実施例 39》磁性塗料成分における磁性粉末として、実施例 11 で製造したサマリウム含有鉄-コバルト磁性粉末（保磁力: 163.1 kA/m、飽和磁化: 21.1 μWb/g、粒子サイズ: 30 nm、粒子形状: 粒状乃至楕円状）を使用するとともに、結合剤としての塩化ビニルーヒドロキシプロピルアクリレート共重合体を10部に、同ポリエステルポリウレタン樹脂の使用量を4部に、それぞれ変更した以外は、実施例 38 と同様にしてコンピュータ用テープを得た。

【0232】《実施例 40》磁性塗料成分における磁性

粉末として、実施例 7 サマリウムとイットリウム含有鉄-コバルト磁性粉末（保磁力: 124.9 kA/m、飽和磁化: 21.5 μWb/g、粒子サイズ: 15 nm、粒子形状: 粒状乃至楕円状）を使用するとともに、結合剤としての塩化ビニルーヒドロキシプロピルアクリレート共重合体の使用量を5部に、同ポリエステルポリウレタン樹脂の使用量を10部に、それぞれ変更した以外は、実施例 38 と同様にして、磁性塗料を調製した。この磁性塗料を使用し、かつ非磁性支持体としてポリアミドフィルム（幅方向のヤング率（0.3%伸）: 13.7×10⁹N/m²）を用いた以外は、実施例 38 と同様にしてコンピュータ用テープを得た。

【0233】《比較例 12》磁性塗料成分における磁性粉末として、形状を針状にしたサマリウム含有鉄磁性粉末（Sm/F e: 5.6原子%、保磁力: 165.6 kA/m、飽和磁化: 17.1 μWb/g、粒子サイズ: 250 nm、粒子形状: 針状、軸比: 8）を使用するとともに、結合剤としての塩化ビニルーヒドロキシプロピルアクリレート共重合体を15部に、同ポリエステルポリウレタン樹脂を2部に、それぞれ変更した以外は、実施例 38 と同様にして、磁性塗料を調製した。この磁性塗料を使用し、かつ非磁性支持体としてポリエステルフィルム（幅方向のヤング率（0.3%伸）: 4.4×10⁹N/m²）を用いた以外は、実施例 38 と同様にしてコンピュータ用テープを得た。

【0234】以上の実施例 38 ~ 40 及び比較例 12 の各コンピュータ用テープにつき、引張り試験機により、25℃60%RHで延伸速度10%/minの測定条件で、0.3%伸びでの幅方向のヤング率（Y_{TD}）に対する長手方向のヤング率（Y_{MD}）の比（Y_{TD}/Y_{MD}）を求めた。

【0235】また、各コンピュータ用テープのヘッドコ

ンタクトは、磁気ヘッドとのヘッドコンタクトが不良の場合、シリンダーとの偏接によりエンベロープ不良となり、出力変動が大きくなるため、前記と同様のドライブを用いて、1トラック中の出力の最大値(A)と最小値(B)の出力比((A)-(B)/(A)+(B))を

求めた。これらの結果を、これらの結果を、各テープに用いた磁性粉末の元素構成、形状および粒子サイズとともに、表4に示した。

【0236】

【表4】

	磁性粉末	粒子形状	粒子サイズ (nm)	Y_{TD}/Y_{MD}	エンベロープ (%)
実施例38	Sm-Fe-Co	粒状乃至楕円状	15	1.41	7
実施例39	Sm-Fe-Co	粒状乃至楕円状	30	1.28	11
実施例40	Sm-Y-Fe-Co	粒状乃至楕円状	15	1.35	9
比較例12	Sm-Fe	針状(軸比:8)	250	0.87	23

【0237】上記表4から明らかなように、実施例38～40の各コンピュータ用テープでは、本発明の磁性粉末を用いて、幅方向のヤング率(Y_{TD})に対する長手方向のヤング率(Y_{MD})の比(Y_{TD}/Y_{MD})が1.0～1.7の範囲にあり、従来の針状磁性粉末を用いた磁気記録媒体に比べ幅方向のヤング率を大きくしているため、優れたヘッドコンタクトが得られることが分かる。これに対して、比較例12のコンピュータ用テープでは、形状が針状で、平均粒子径も大きな磁性粉末を用いているため、配向時に長手方向に配列しやすくなり、長手方向に比べ幅方向の強度が低下し、これに伴い磁気ヘッドとの摺接が偏在化して、ヘッドコンタクトの劣化が顕

著となる。この結果から、本発明によれば、従来の針状磁性粉末を使用したものよりも、長手方向に対して幅方向の強度を高めることができ、良好なヘッドコンタクトが得られるものであることがわかる。

【0238】

【発明の効果】以上のように、本発明は、従来の針状の磁性粉末を用いた塗布型磁気記録媒体では実現困難であった0.3 μ m以下の極薄磁性層領域をはじめて実用領域として切り開き、塗布型磁気記録媒体のブレイクスルーを実現したものであり、本発明により奏される記録特性の実用価値は、はかり知れないほど大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 北畑 慎一
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

Fターム(参考) 5D006 BA01 BA08 BA19 FA09
5D112 AA05 BB01 BB06 GB01
5E040 AA03 AA06 CA06 HB11 HB17
NN01 NN12 NN15